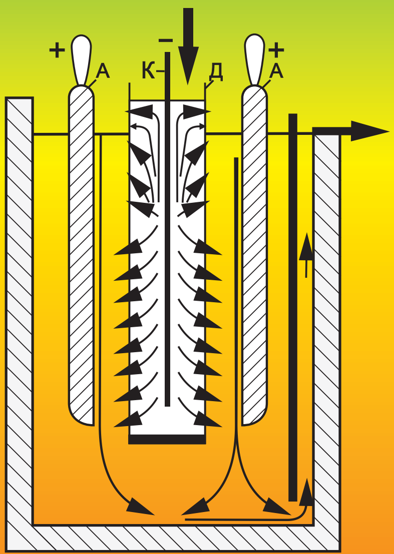
Уральский
федеральный
университет
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина
Химико-
технологический
институт

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ

Учебно-методическое пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебно-методического пособия для студентов вуза,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2018

УДК 544.6:004.94(075.8)
ББК 24.57в6я73
М74

Авторы:
В. М. Рудой, А. А. Трофимов, В. С. Никитин,
Т. Н. Останина, А. Б. Даринцева

Под общей редакцией
А. Б. Даринцевой

Рецензенты:
кафедра химии и процессов горения Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России (и. о. начальника кафедры кандидат химических наук капитан внутренней службы А. В. Кокшаров);

П. А. Архипов, кандидат химических наук (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН)

М74 **Моделирование** электрохимических процессов и явлений: учеб.-метод. пособие / [В. М. Рудой, А. А. Трофимов, В. С. Никитин, Т. Н. Останина, А. Б. Даринцева ; под общ. ред. А. Б. Даринцевой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 98 с.

ISBN 978-5-7996-2321-0

В пособии описаны основы и отличительные особенности моделирования электрохимических и технологических процессов с помощью прикладных программ Excel и MathCad. Рассмотрены способы обработки экспериментальных данных при научных исследованиях.

Рекомендовано для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

УДК 544.6:004.94(075.8)
ББК 24.57в6я73

ISBN 978-5-7996-2321-0

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ЗИС	зона идеального смешения
ММ	математическая модель
НИР	научно-исследовательская работа
н. в. э.	нормальный водородный электрод
ППП	пакет прикладных программ
ПФЭ	полный факторный эксперимент
ТО	технологический объект

ПРЕДИСЛОВИЕ

Решение как технологических, так и научно-исследовательских задач в настоящее время невозможно представить без компьютерной техники. При проведении технологических расчетов и при анализе результатов научных исследований широко используются методы математического моделирования. Применение ЭВМ позволяет не только получить численные зависимости параметров функционирования объекта или процесса, но и представить результаты расчетов в виде рисунков, графиков и таблиц. Вопросы использования метода математического моделирования для количественного описания химико-технологических объектов рассматриваются в рамках дисциплин «Моделирование химико-технологических процессов», «Применение ЭВМ в электрохимической технологии», которые предусмотрены учебным планом бакалавриата по направлению 18.03.01 «Химическая технология», и дисциплины «Моделирование технологических процессов и материалов» (учебный план магистратуры по направлению 18.04.01«Химическая технология»). В настоящем учебном пособии подробно описаны возможности пакетов прикладных программ Excel и MathCad для реализации алгоритмов математических моделей технологических процессов, для проведения статистического анализа данных и решения задач оптимизации. Приобретенные студентами навыки проведения расчетов с помощью указанных пакетов в дальнейшем необходимы при освоении дисциплин «Приборы и методы исследования сложных электрохимических систем», «Методы исследования коррозионных и защитных процессов», при выполнении курсовых проектов и выпускных квалификационных работ.

В первой части учебного пособия кратко представлены основные принципы моделирования технологических объектов и химических процессов. Во второй части изложены основы работы в среде пакета MathCad, рассмотрены правила пользования основными функциями и процедурами пакета, даны примеры решения практических задач. В третьей части пособия рассмотрены возможности пакета Excel как в плане статистического анализа результатов экспериментальных данных, так и для проведения технологических расчетов, включая поиск оптимального решения.

Учебное пособие является результатом многолетней методической работы преподавателей кафедры технологии электрохимических производств. В нем систематизирован накопленный ранее материал по моделированию химических и электрохимических процессов с помощью ЭВМ и показаны возможности проведения расчетов и представления результатов с помощью современных версий пакетов прикладных программ.

1. ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Современная компьютерная техника располагает широкими возможностями в плане математического моделирования: от проведения простых инженерных расчетов до анализа и прогнозирования свойств объекта и, в конечном итоге, до управления технологическим процессом и производством в целом. Все это можно осуществить при условии, что специалист, обладая знанием основных закономерностей химических или электрохимических процессов, способен грамотно сформулировать цели и задачи создаваемой математической модели, разработать алгоритм ее решения с целью поиска параметров объекта, а затем реализовать проведение расчетов с помощью компьютера.

Математическое моделирование предполагает последовательное выполнение следующих этапов [1, с. 56]:

I. Переход от технологического объекта (ТО), под которым понимают устройство, явление или ситуацию в системе, к его расчетной схеме.

II. Математическое (формальное) описание расчетной схемы в виде математических соотношений, устанавливающих связь между параметрами объекта, т. е. создание математической модели (ММ).

III. Качественный и оценочный количественный анализ упрощенной модели с целью выявления возможных противоречий, требующих пересмотра расчетной схемы, и обоснованного выбора рабочей модели ТО.

IV. Разработка алгоритма вычислительного эксперимента.

V. Создание программы, позволяющей реализовать выбранный алгоритм моделирования средствами вычислительной техники.

VI. Доработка алгоритма и ММ на основе сопоставления результатов расчета по упрощенной и рабочей моделям.

VII. После устранения недочетов триаду «модель – алгоритм – программа» используют для проведения вычислительного эксперимента и выработки практических рекомендаций, направленных на совершенствование ТО.

На первых этапах (этапы I–IV) в зависимости от целей моделирования и требуемого результата необходимо правильно выбрать тип математической модели.

Существует несколько классификаций математических моделей [2, с. 43–55]:

1. Классификация по признакам ТО:

1.1. Структурные ММ отражают структуру ТО: конструкцию, устройство, связи между составляющими его элементами.

1.2. Функциональные ММ описывают физические, химические, механические или информационные процессы в ТО. Они могут быть аналитическими и имитационными.

1.3. Структурно-функциональные ММ, или комбинированные.

2. Классификация ММ по способу построения:

2.1. Теоретические, основанные на использовании фундаментальных законов природы (закон сохранения массы, закон сохранения энергии и т. п.) или феноменологических уравнений (уравнение Клапейрона – Менделеева, закон Фарадея, закон Ома и т. д.).

2.2. Эмпирические ММ основаны на экспериментальных данных. Это, как правило, регрессионные уравнения и зависимости, полученные с помощью математико-статистического анализа результатов экспериментов по наблюдению за процессом или явлением.

2.3. Полуэмпирические модели, в которых сочетаются теоретические соображения качественного характера с обработкой экспериментальных данных.

3. Классификация ММ по характеру параметров, используемых для построения моделей:

3.1. Стохастические ММ, в которых основные параметры подвержены случайным воздействиям (например, температура, подверженная случайным колебаниям, толщина гальванического покрытия или состав раствора и т. п.). Для анализа стохастических ММ необходимо использовать методы теории вероятности и математической статистики.

3.2. Детерминированные ММ, в которых параметры определены с достаточной точностью.

4. Классификация ММ в зависимости от изменения параметров ТО во времени:

4.1. Нестационарные (эволюционные) ММ описывают изменение параметров во времени.

4.2. Стационарные ММ описывают ТО, в которых процессы протекают с постоянными скоростями, а выходные параметры не меняются во времени.

При математическом моделировании сложного объекта описать его поведение одной моделью не представляется возможным либо модель оказывается очень сложной для количественного анализа. К таким ТО применяют принцип декомпозиции, который состоит в условном разбиении объекта на отдельные, более простые блоки, допускающие их независимое описание с последующим учетом взаимного влияния друг на друга. Принцип декомпозиции можно применить и к каждому выделенному блоку вплоть до уровня простых элементов. В этом случае возникает иерархия математических моделей.

Выбор типа модели ТО (этапы I–IV) зависит от целей, которые должны быть решены путем моделирования. Для описания химико-технологических процессов часто применяют функциональные аналитические модели, которые построены как на основе фундаментальных законов природы, так и на эмпирических зависимостях. Фундаментальные модели позволяют проводить технологические расчеты химических и электрохимических аппаратов: материальный, тепловой и электрический балансы и др. Эмпирические ММ дают возможность прогнозировать свойства объекта или характеристики процесса в зависимости от воздействия внешних параметров. Этот тип ММ широко используют в научно-исследовательской деятельности, и он представляет собой регрессионные уравнения, полученные на основе анализа экспериментальных данных. В ходе моделирования с помощью методов математической статистики определяют значение коэффициентов уравнений регрессии, проводят оценку значимости коэффициентов и адекватности модели.

При проведении вычислительного эксперимента (этапы V–VII) от специалиста требуется знание возможностей различных пакетов прикладных программ и умение правильно выбрать нужный пакет, чтобы реализовать алгоритм расчета.

В следующих разделах представлено описание математического пакета MathCad и пакета электронных таблиц Excel, наиболее часто используемых как для проведения расчетов, так и для моделирования оборудования и технологических процессов.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ППП MATHCAD ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ И МОДЕЛИРОВАНИЯ

Пакет MathCad 15 выполнен для Windows и позволяет работать с рядом пакетов, совместимых с Windows. Интерфейс пакета также выполнен в стандартном для Windows виде.

Работа с пакетом напоминает обычные математические вычисления на бумаге и предоставляет следующие возможности:

– математические операции с целыми, действительными и комплексными числами, векторами и матрицами;

– решение уравнений и систем уравнений;

– вычисление интегралов и производных;

– представление условий задачи в естественной математической форме (греческие буквы, индексы, специальные математические символы);

– представление результатов в виде графиков и таблиц;

– автоматическое задание и преобразование системы единиц измерений (СИ, СГС и т. д.);

– широкий набор встроенных математических функций (специальные функции, статистические распределения и т. д.);

– встроенные математические процедуры (сплайны, преобразование Фурье, регрессия и т. д.).

Помимо указанных операций пакет позволяет выполнять символьные преобразования и имеет встроенный язык программирования.

Практически все операции, выполняемые в пакете, могут быть реализованы разными способами: посредством использования иконок и кнопок; с помощью вложенных пунктов меню (первая строка экрана); нажатием определенных комбинаций клавиш. В данном пособии для каждой операции будет указан лишь один вариант. Остальные способы можно выявить по мере знакомства с пакетом.

Имеется ряд особенностей, отличающих пакет MathCad от обычного текстового редактора:

– положения операндов указываются черными прямоугольниками на заготовках для стандартных математических операций и символов;

– пакет следит за соблюдением правил записи операций и символов и в случае обнаружения ошибки делает сообщение;

– есть понятие области; область может быть перенесена с места на место, скопирована в буфер или вырезана; самостоятельной областью является отдельная формула, выражение, график, текст.

Основное знакомство с пакетом будет осуществляться в порядке усложнения операций:

– выполнение арифметических и алгебраических операций;

– редактирование уравнений и формул;

– расчеты с использованием встроенных функций. Построение таблиц результатов расчета;

– построение и редактирование графиков;

– выполнение операций с векторами и матрицами;

– вычисление производных и интегралов;

– решение уравнений;

– решение систем алгебраических уравнений и неравенств;

– решение систем дифференциальных уравнений.

Каждый раздел соответствует лабораторной работе и содержит описание возможностей ППП MathCad, а также примеры, выполнение которых позволяет обучающимся приобрести навыки выполнения расчетов. В конце каждой работы даны варианты задач для самоконтроля или практическое задание, предполагающее решение конкретной задачи из области электрохимии или электрохимических технологий.

2.1. Арифметические и алгебраические операции, построение функций

После входа в пакет MathCad экран представляет собой белое поле, в верхней части которого расположены (рис. 2.1): заголовки меню; инструменты форматирования; строка вызова панелей, содержащая основной инструментарий пакета.

Место ввода очередного символа определяется положением крестика на экране. Положение крестика можно изменить с помощью курсора мыши. Для этого курсор мыши устанавливают на место ввода и щелкают левой кнопкой. Ввод чисел, знаков, арифметических операторов выполняется с помощью панели **Калькулятор** (рис. 2.2). Для ее разворачивания следует подвести курсор к пиктограмме **Калькулятор** на панели инструментов и щелкнуть левой кнопкой мыши. В правом верхнем углу экрана появится набор кнопок панели **Калькулятор** (панель *1*, рис. 2.1).

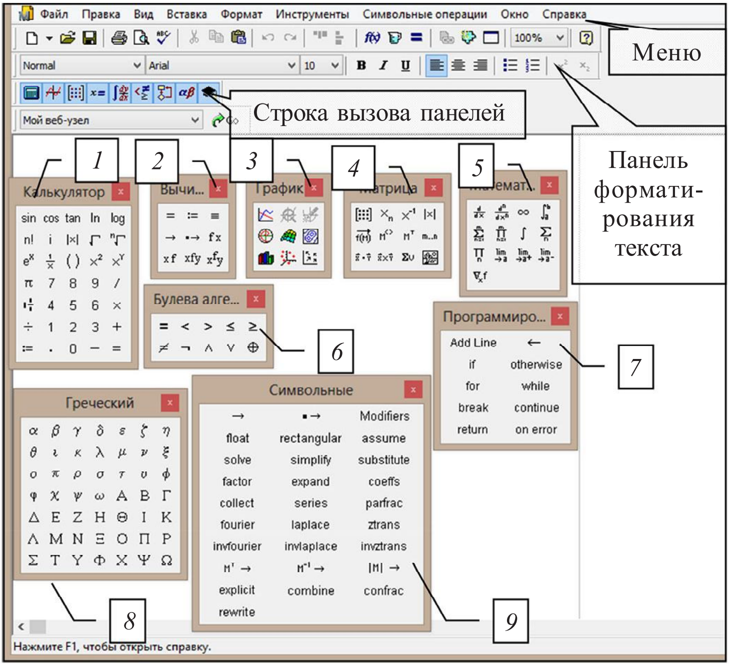
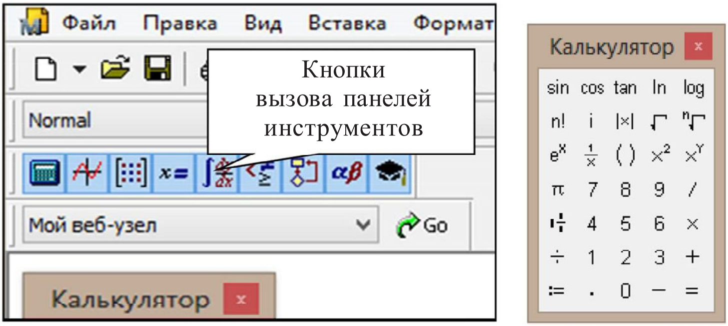


Рис. 2.1. Внешний вид экрана компьютера при работе в пакете MathCad:

1 – калькулятор; *2* – вычисления; *3* – график; *4* – матрица; *5* – математический анализ; *6* – логические функции (Boolean); *7* – программирование; *8* – греческие символы; *9* – символьные операции



а *б*

Рис. 2.2. Внешний вид строки вызова панелей инструментов (*а*) и панель **Калькулятор** (*б*)

2.1.1. Выполнение арифметических и алгебраических операций

Для того чтобы провести простое арифметическое вычисление, необходимо набрать его на поле экрана, поставить знак равно = и нажать ввод:

$$1 + 2 \cdot (3 - 5) =$$

На экране появится результат:

$$1 + 2 \cdot (3 - 5) = -3.$$

Набор осуществляется поочередным нажатием левой кнопки мыши на соответствующие кнопки панели **Калькулятор** или с клавиатуры компьютера.

Знак равенства = является командой для проведения расчетов.

Любая запись, сделанная на экране в MathCad, занимает определенную зону – часть экрана, недоступную для других выражений. Чтобы сделать другую запись, необходимо с помощью курсора мыши перевести указатель на новое место. Если новое вычисление зависит от предыдущей записи, то его необходимо вводить правее или ниже места ввода первого выражения.

П р и м е р ы:

1. Выполнить следующую арифметическую операцию: 4^3.

Нажать кнопку X^Y на панели **Калькулятор**, после чего появится заготовка из двух прямоугольников для ввода X и Y. В эти прямоугольники надо записать цифры 4 и 3. Для этого на черный прямоугольник необходимо указать курсором мыши и щелкнуть левой кнопкой. Активный прямоугольник оказывается в рамке, после чего можно вписывать соответствующую цифру. Затем нажмите знак равенства и получите ответ 64.

2. Вычислить результат выражения: $(6-3)^5$.

Для этого на панели **Калькулятор** надо последовательно нажать (), внутри скобок 6 – 3, затем указать курсором на правую скобку и щелкнуть левой кнопкой мыши. При этом все выражение окажется в рамке. Нажать кнопку X^Y и в появившемся прямоугольнике записать степень 5. Затем можно сразу нажать знак равенства и получить ответ: 243.

3. Используя различные кнопки на панели **Калькулятор**, вычислите значение следующих выражений:

$$\sqrt{7} = 2.646 \quad 5! = 120 \quad e = 2.718$$

$$p = 3.142 \quad \log(e) = 0.434 \quad |-3| = 3$$

Необходимо помнить, что десятичные дроби в MathCad вводятся через точку!

При наборе последнего примера необходимо после записи –3 взять в рамку все выражение: для этого следует подвести курсор снизу к сделанному набору и щелкнуть левой кнопкой мыши.

Выполнение алгебраических операций возможно, если каждая из величин, входящих в уравнение, предварительно получила численное значение или была рассчитана. При этом следует помнить: **все операции в MathCad выполняются в строго определенной последовательности – слева направо и сверху вниз.**

Для того чтобы определить значение той или иной величины в MathCad, используется специальный знак :=. Он означает присвоить значение и находится на панели **Калькулятор.**

Поэтому для расчета суммы $a + b$ необходимо в одной строке записать: $a := 5$ $b := 3$ и уже потом рассчитать их алгебраическую сумму: $a + b =$.

При вводе алгебраических выражений можно пользоваться одновременно несколькими панелями, разместив их на экране в удобном месте. Набор латинских букв, а также знаков арифметических операций удобно осуществлять с клавиатуры, а специальных символов – с помощью соответствующей панели.

Приемы редактирования в пакете MathCad, которые необходимы для удаления неверных записей, чисел, ввода текста и т. д., даны в разд. 2.1.5.

Построение более сложных алгебраических формул осуществляется также с помощью кнопок на панели **Калькулятор**.

П р и м е р:

Вычислить значение алгебраического выражения при заданных переменных.

Первоначально переменным необходимо присвоить заданные значения $a := 3.3$ $b := 3.3 \cdot 10^{-3}$. Ниже набрать $y :=$ и само выражение:

$$y := \frac{1}{(a^2 + b^2)}.$$

Для набора правой части выражения необходимо последовательно набрать 1, ÷, (). Внутри скобок – X^Y, а в появившейся заготовке ввести a и 2. Затем следует установить курсор мыши над a и щелкнуть левой кнопкой мыши таким образом, чтобы в рамку попало выражение a^2. После этого набрать +, заготовку X^Y, b, 2.

После записи выражения для y в строке ниже вычислить результат $y =$. На экране получим результат: $y = 0.092$.

2.1.2. Расчет значений функций

Расчет значения величины, которая является функцией одной или нескольких независимых переменных, проводят обычным способом, заменив знак равенства на знак «присвоить». Необходимо набрать обозначение величины (например, F), затем в скобках перечислить через запятую независимые переменные (x, y), поставить знак «присвоить», после чего набрать вид функции. Независимым переменным необходимо присвоить значения, при которых требуется рассчитать значение величины F.

П р и м е р:

Набрать с помощью панелей и клавиатуры следующее:

$$F(x, y) := \sqrt{2 \cdot x^2 - \frac{y}{\ln(x)}}$$

$$x := 0.5 \quad y := 0.2 \quad Z := F(x, y) \quad Z = 0.888.$$

Функцию ln можно набрать с клавиатуры как ln().

2.1.3. Определение серии значений

Пакет позволяет задать серию значений величины с помощью кнопки *m..n* на панели **Матрица** (рис. 2.3). При этом первое число из серии должно быть указано в левом квадрате, а последнее – в правом. При такой записи шаг равен 1.

Рис. 2.3. Вид панели **Матрица**

Для того чтобы задать последовательность чисел с любым шагом, необходимо в левой части набрать первое значение ряда чисел, через запятую – второе значение, двоеточие с помощью кнопки *m..n* на панели **Матрица** и последнее значение. Шаг изменения величины вычисляется автоматически.

П р и м е р ы:

1. Задать с помощью клавиатуры и панели **Матрица** серию чисел от 1 до 5 с шагом 1.

Ввести $n := 1\ ..\ 5$ – это означает, что n будет принимать значения чисел натурального ряда от 1 до 5 с шагом, равным единице.

Для проверки набрать n =, на экране появится серия чисел в виде вектор-столбца:

$n =$

1
2
3
4
5

2. Задать последовательность чисел от 0 до 1 с шагом 0.1.

Ввести n := 0, 0.1 .. 1.

Вывести на экран последовательность чисел:

$n =$

0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

3. Задать серию значений, в которой i изменяется от 1 до 15 с шагом 2. Для этого набрать i := 1, 3 .. 15. Вывести последовательность чисел на экран.

Полученной последовательностью изменения величины i воспользуемся далее для вычисления сумм и произведений.

2.1.4. Суммирование и умножение серии значений

В пакете MathCad имеются встроенные функции, позволяющие суммировать и находить произведение серии значений. Эти функции можно найти на панели **Математический анализ** (рис. 2.4).

Рис. 2.4. Вид панели **Математический анализ**

Выполнение операций суммирования и произведения величин ведется по конкретной последовательности, если задан только нижний индекс. При задании нижнего и верхнего индексов операция выполняется для последовательности чисел натурального ряда с шагом, равным 1.

П р и м е р ы:

1. Рассчитать сумму значений, которые принимает величина i ($i := 1, 3 .. 15$).

Для этого необходимо записать выражение, воспользовавшись значком суммирования с нижним индексом:

$$S := \sum_{i} i.$$

Затем вывести на экран результат $S = 64$.

Проверить результат арифметическим суммированием:

$$1 + 3 + 5 + 7 + 9 + 11 + 13 + 15 =$$

2. Рассчитать произведение значений, которые принимает величина i.

Для этого необходимо записать выражение, воспользовавшись значком произведения с нижним индексом:

$$P := \prod_{i} i.$$

Затем вывести результат на экран $P = 2.027 \cdot 10^6$.

Проверить результат, воспользовавшись умножением:

$$1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 15 =$$

Провести суммирование и найти произведение последовательности чисел натурального ряда (k меняется от 1 до значения, указанного в верхнем индексе).

$$S1 := \sum_{k=1}^{42} k \quad S1 = 903$$

$$P1 := \prod_{k=1}^{42} k \quad P1 = 4.032 \cdot 10^4.$$

2.1.5. Работа с редактором MathCad

Удаление области

Чтобы удалить область целиком, необходимо взять все выражение в рамку. Для этого подводят курсор мыши к общей части выражения, которое необходимо выделить, и нажимают клавишу **Delete**. Например, если в выражении $Y := (a + b) \cdot (a^2 - b^2)$ требуется выделить всю правую часть, то курсор следует подвести к знаку умножения; если надо удалить все выражение, то курсор подводят к знаку присваивания. Чтобы удалить одно из выражений в скобках, курсор должен быть помещен к знаку + или к одной из пар скобок в зависимости от того, какое выражение следует удалить.

Удаление отдельного символа

Курсор мыши подводят к удаляемому символу и щелкают левой кнопкой мыши. При этом рядом с символом появится вертикальная голубая черта. Если черта находится за символом, который требуется удалить, то нажимают клавишу **Backspace**, если перед удаляемым символом – **Delete**.

Ввод дополнительных символов в существующее выражение

С помощью курсора мыши устанавливают голубую черту после символа, вслед за которым предполагается сделать вставку. Затем выполняют набор необходимых символов.

Перенос области или группы областей на новое место

Первоначально с помощью курсора мыши помечают требуемую область или группу областей. Для этого со свободного места экрана вблизи области ведут курсор мыши при нажатом положении левой кнопки. При этом вокруг области (или областей) появляется пунктирный прямоугольник. После этого кнопку мыши следует отпустить. Если теперь курсор мыши ввести внутрь помеченной области, то вместо стрелки он превратится в знак в виде ладони. Удерживая курсор-ладонь в помеченной области, следует нажать на левую кнопку мыши и, не отпуская ее, переместить область в новое место, после чего отпустить кнопку. Если теперь вывести курсор мыши за пределы помеченных областей на чистую часть экрана и щелкнуть левой кнопкой мыши, выделение исчезнет. Таким образом, перенос будет завершен.

Открытие текстовой области

Текстовой является область, в которую заносится комментарий. Она может располагаться в любом свободном месте экрана (например, между графиками, формулами и т. д.). Для открытия текстовой области необходимо установить курсор (красное перекрестие) в заданное место и затем в верхней строке меню выбрать пункт **Insert** («Вставить») и в появившемся перечне выбрать пункт **Text Region** («Текстовая область»). На экране появится прямоугольник, внутри которого расположен курсор в виде красной вертикальной черты.

Выбор и изменение шрифта, его размера и типа

Выбор шрифта осуществляется после открытия текстовой области или параграфа так же, как это выполняется в текстовом редакторе Word. Соответствующие кнопки имеются в инструментарии форматирования текста. Для изменения шрифта всего текста достаточно поместить курсор на любую текстовую область и указать новые параметры шрифта. Чтобы изменить шрифт в определенном месте, следует вначале эту область пометить. Для этого помещают курсор мыши в начало области, затем, нажав и не отпуская левую кнопку мыши, ведут курсор, помечая всю область. После этого указывают новый шрифт или размер.

Индивидуальные задания

Решите примеры 1–5 из табл. 2.1.

Таблица 2.1

Индивидуальные задания

№ п/п	Пример	Вариант 1	2	3	4	5	6	7	8
1	Вычислить $\sqrt[c]{d}, \sqrt[d]{c}$	$c = 3$ $d = 20$	$c = 4$ $d = 2$	$c = 6$ $d = 17$	$c = 7$ $d = 16$	$c = 8$ $d = 15$	$c = 9$ $d = 7$	$c = 9$ $d = 8$	$c = 10$ $d = 13$
2	Вычислить $b! / a$	$b = 5$ $a = 3$	$b = 7$ $a = 4$	$b = 12$ $a = 5$	$b = 15$ $a = 9$	$b = 3$ $a = 10$	$b = 1$ $a = 8$	$b = 6$ $a = 4$	$b = 8$ $a = 6$
3	Вычислить $\frac{(a+b)^2 \cdot (c+b)}{(a-b)^2}$	$a = 5$ $b = 3$ $c = 12$	$a = 7$ $b = 8$ $c = 21$	$a = 13$ $b = 4$ $c = 17$	$a = 5$ $b = 8$ $c = 21$	$a = 13$ $b = 1$ $c = 17$	$a = 5$ $b = 3$ $c = 12$	$a = 5$ $b = 6$ $c = 12$	$a = 2$ $b = 4$ $c = 8$
4	Найти $F = \sqrt{\frac{a}{x^2} \cdot \sin y + y}$	$a = 12$ $x = 3$ $y = 1$	$a = 1$ $x = 2$ $y = 4$	$a = 5$ $x = 3$ $y = 2$	$a = 7$ $x = 1$ $y = 11$	$a = 5$ $x = 6$ $y = 12$	$a = 3$ $x = 5$ $y = 2$	$a = 5$ $x = 1$ $y = 3$	$a = 2$ $x = 3$ $y = 13$
5	Задать последовательность $i = a, b \ldots c$	$a = 1$ $b = 2$ $c = 15$	$a = 5$ $b = 9$ $c = 28$	$a = 2$ $b = 6$ $c = 17$	$a = 5$ $b = 7$ $c = 21$	$a = 2$ $b = 4$ $c = 8$	$a = 1$ $b = 5$ $c = 25$	$a = 6$ $b = 3$ $c = 18$	$a = 0$ $b = 5$ $c = 1$

Задания для проверочной работы:

1. Рассчитать массу осадка меди, выделившегося на электроде за 30 мин., если электролиз вели при плотности тока 1,5 А/дм^2, площадь детали равна 5 см^2.

2. Определить навеску для приготовления 0,5 л раствора $CuSO_4$ концентрацией 0,5 моль/л и концентрацию в г/л.

3. Определить молярную и процентную концентрации раствора $CuSO_4$, если при приготовлении 0,25 л раствора навеска составила 5 г. Плотность раствора 1049 кг/м^3.

4. Найти концентрацию компонентов раствора, который был приготовлен из 50 мл раствора 0,5 моль/л NaCl и 200 мл раствора 0,25 моль/л Na_2SO_4, остальное вода.

5. Концентрация ионов никеля в растворе равна 8 г/л. Рассчитать молярную и процентную концентрацию $NiSO_4$. Плотность раствора равна 1020 кг/м^3.

6. Рассчитать площадь и объем цилиндрического образца диаметром 6 мм и высотой 8 см.

7. Рассчитать массу цинкового анода. Высота анода 600 мм, ширина 300 мм и толщина 10 мм. Плотность цинка 7100 кг/м^3.

8. Определить объем водорода, выделившегося за 2 ч на катоде при электролизе воды, если плотность тока равна 2 А/дм^2.

9. Рассчитать массу осадка цинка, выделившегося на электроде за 20 мин., если электролиз вели при плотности тока 2,5 А/дм^2, площадь детали равна 7 см^2.

10. Определить величину токовой нагрузки, если при нанесении медного покрытия плотность тока равна 2 А/дм^2. Детали представляют собой диски диаметром 20 см и толщиной 0,5 см, которые необходимо покрыть медью с двух сторон. Одновременно в ванну загружают 5 деталей.

2.2. Встроенные функции MathCad. Построение графиков

С помощью пакета MathCad можно рассчитать зависимость величины от одной или нескольких независимых переменных, представляющих собой серию значений, и построить график этой зависимости. При этом независимые переменные и рассчитываемая функция могут быть представлены как одномерными, так и многомерными массивами.

2.2.1. Работы с использованием встроенных функций

В пакете MathCad имеется большое количество различных функций. Записать функцию можно с помощью меню **Вставка/Insert**, **Функция/Function** или с помощью кнопки $f(x)$ в верхней строке экрана. Можно вывести полный список всех функций (All) либо воспользоваться соответствующей категорией, например:

Complex Numbers/комплексные числа, Finance/финансовые, Hyperbolic/гиперболические, Log and Exponential/логарифмические и экспоненциальные, Statistics/статистические, Trigonometric/тригонометрические, Vector and Matrix/векторы и матрицы и многие другие. Некоторые функции можно набрать с клавиатуры.

При расчете зависимости необходимо придерживаться порядка, описанного в подразд. 2.1.2. Предварительно задают массив значений независимых переменных, от которых зависит значение рассчитываемой величины. Ниже записывают имя переменной, затем в круглых скобках имена независимых переменных через запятую (например, $F(x, y)$), знак присвоить, после чего вид функции. Для того чтобы вывести на экран численные значения зависимой переменной, требуется набрать ее имя и знак равно, например: $F(x, y) =$.

Задать серию значений независимой переменной (аргумента) можно двумя путями:

1. Если независимая переменная изменяется с постоянным шагом, то можно воспользоваться способом, описанным в разд. 2.1.3.

2. Если значения независимых переменных никак между собой не связаны, т. е. взяты случайным образом, то оформить эти величины в виде массива можно только внеся их в качестве элементов в заготовку вектора или матрицы (см. панель **Матрица**, рис. 2.3).

Ниже рассмотрим расчет зависимостей и построение графиков на конкретных примерах.

П р и м е р:

Величины $a = \sin(t)$, $b = t \cdot \sin(t)$, $c = t \cdot \sin(t) \cdot \exp(-t)$ и $d = \sin(t) \cdot \cos(t)$ являются функциями независимой переменной t. Рассчитать значения указанных величин, если t изменяется от 0 до 4, с интервалом 0.1.

Первоначально необходимо задать значения независимой переменной. Так как она изменяется с постоянным шагом, то воспользуемся методом, описанным в разд. 2.1.3:

$$t := 0, 0.1 .. 4.$$

Затем каждой величине следует присвоить соответствующий вид функции. Обязательно в левой части после имени величины в скобках надо указать независимую переменную.

$$a(t) := \sin(t) \;\; b(t) := t \cdot \sin(t)$$
$$c(t) := t \cdot \sin(t) \cdot \exp(-t) \; d(t) := \sin(t) \cdot \cos(t).$$

Для того чтобы вывести на экран численные значения всех величин, необходимо записать:

$$t = \quad a(t) = \quad b(t) = \quad c(t) = \quad d(t) = \quad .$$

Следующим шагом является построение графиков всех рассчитанных функций.

2.2.2. Построение и редактирование графиков

При построении графиков должны быть определены интервалы изменения независимых переменных, а также вид функции (см. разд. 2.2.1). Для открытия заготовки графика удобно воспользоваться панелью **График** (рис. 2.5). В настоящем разделе рассматривается построение двухмерных графиков (**График *X*–*Y***). Принцип построения диаграмм, трехмерных графиков и т. д. аналогичен.

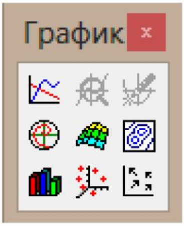


Рис. 2.5. Панель **График**

После раскрытия панели **График** следует поместить курсор (крестик) на требуемое место на экране (верхний левый угол графика совпадает с положением курсора) и нажать с помощью мыши кнопку двухмерного графика (левая верхняя на рис. 2.5). Масштаб для построения можно задать (рис. 2.6), указывая верхний и нижний пределы для осей *X* и *Y* (в противном случае он будет выбран

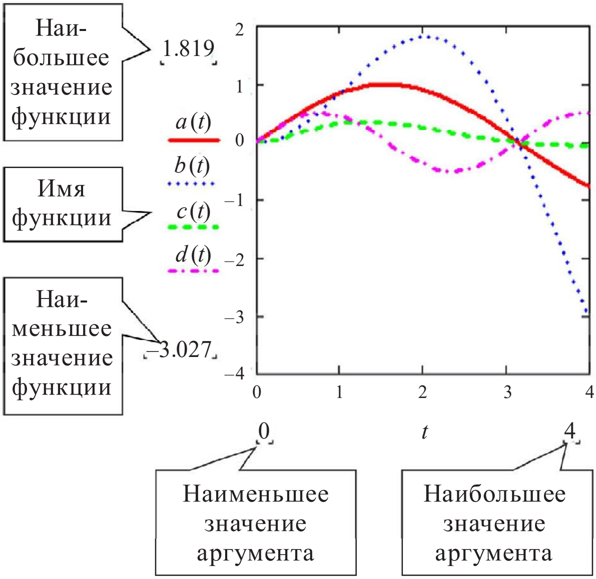


Рис. 2.6. Расположение основных параметров
для построения графика в поле диаграммы

автоматически). В середине осей указываются имена определяемых величин (функций). На одном графике можно построить несколько функций: для этого их имена перечисляются через запятую рядом с осью *Y*. Для изменения размеров графика необходимо поместить курсор на правую или нижнюю рамку графика, найти положение, чтобы стрелка стала обоюдонаправленной.

После этого нажать левую кнопку мыши и, не отпуская ее, переместить рамку в нужное положение. При этом график растянется в заданном направлении. Если требуется переместить график целиком, не изменяя его масштаба, то следует выделить график черной пунктирной рамкой и перенести на новое место. Чтобы изменить вид и цвет линий, отображенных на графике, нанести сетку, следует установить курсор на график и сделать двойной щелчок левой кнопкой мыши. При этом появится окно форматирования графика. Затем для корректировки цветов и типов линий выбрать вкладку **Трассировка/Traces**, а для нанесения сетки и указания типа осей следует поставить флажок **Линии сетки / Grid Lines** на вкладке **Оси** *X–Y* / *X–Y* **axis.**

Для того чтобы нанести масштабную сетку, необходимо на вкладке **Оси** *X–Y* / *X–Y* **axis** в соответствующем пункте меню отметить **Автосетка / Auto Grid**, а в активном окне указать, сколько линий следует провести. Можно делать надписи по осям, указывать заголовок графика на вкладке **Подписи / Signs**.

П р и м е р:

Построить графики зависимостей $a(t)$, $b(t)$, $c(t)$, $d(t)$, рассчитанные в разд. 2.2.1. Увеличить размер графика, изменить цвета линий.

Необходимо сформировать на экране заготовку для двумерного графика с помощью кнопки на панели **График** (см. рис. 2.5). После этого в квадратике, расположенном в центре оси X, указать независимую переменную t. В середине оси Y записать через запятую (без пробелов): $a(t)$, $b(t)$, $c(t)$, $d(t)$. Переместить курсор на свободное место экрана вне поля графика. После этого на графике появятся кривые, соответствующие значениям величин (функций) a, b, c и d в заданном интервале изменения аргумента t.

2.2.3. Построение многомерных массивов и графиков на их основе

Для построения графиков нередко требуется объединить отдельные рассчитанные значения в общий массив. Для этого MathCad позволяет использовать индексные переменные.

В случае, если независимая переменная изменяется с постоянным шагом, то часто бывает удобно вводить независимую переменную, как переменную с индексом, а затем определить массив как совокупность элементов, рассчитанных по формуле при различных значениях независимой переменной.

Для ввода индексной величины необходимо воспользоваться кнопкой X_n на панели **Матрица**. Вводимая величина будет изменяться от некоторой начальной величины с определенным интервалом. Количество шагов задается другой величиной и записывается как последовательность чисел натурального ряда.

Для того чтобы ввести серию значений концентраций: 100, 150, 200, 250, 300 – необходимо сделать следующее. Задать количество чисел в ряду (количество шагов) $k := 0 .. 4$. Затем записать $c_k := 100 + 50 \cdot k$. Для проверки можно вывести значения концентраций на экран:

$c_k =$

100
150
200
250
300

П р и м е р:

Построить серию поляризационных кривых (зависимость плотности тока от перенапряжения) по уравнению замедленной диффузии при различных значениях концентрации разряжающихся ионов. Исходная формула выглядит следующим образом:

$$j = \frac{zFDc}{\delta}\left[1 - \exp\left(-\frac{zF}{RT}\eta\right)\right].$$

Независимыми переменными являются перенапряжение (η) и концентрация (c). Остальные величины следует задать в виде констант.

Пусть перенапряжение изменяется от 0 до –0,075 В через 0,005 В. В этом случае будет 16 значений перенапряжения. Концентрация изменяется от 100 до 350 моль/м^3 с шагом 10 моль/м^3.

Зададим константы:

$$z := 2 \quad F := 96500 \quad D := 4 \cdot 10^{-10}$$

$$\delta := 5 \cdot 10^{-5} \quad R := 8.31 \quad T := 298.$$

Введем индексные переменные для перенапряжения:

$$i := 0 .. 15 \quad \eta_i := 0 - 0.005 \cdot i$$

и концентрации:

$$k := 0 .. 25 \quad c_k := 100 + 10 \cdot k.$$

После этого запишем расчетную формулу:

$$j(\eta,\ c) := \frac{z \cdot F \cdot D \cdot c}{\delta} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right)\right].$$

Вычислим элементы двумерного массива:

$$I_{i,\,k} := j(\eta_i,\ c_k).$$

Полученный массив можно использовать для построения двумерных графиков.

Для построения двумерных графиков следует вывести на экран заготовку и по оси абсцисс записать η_i, а по оси ординат – через запятую несколько столбцов массива I. Например: $I_{i,\,0}$, $I_{i,\,10}$, $I_{i,\,15}$, $I_{i,\,25}$ (что будет соответствовать поляризационным кривым в растворах с разной концентрацией 100, 200, 250 и 350 моль/м^3).

Индивидуальные задания

1. Построить график зависимости предельной плотности тока (i_d) от угловой скорости вращения $(\sqrt{\omega})$ дискового электрода.

$$i_d = 0{,}62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}c\omega^{1/2},$$

где $\omega = 2\pi f$.

Скорость вращения меняется в пределах $50 < f < 150$ об/с, шаг 20 об/с. Значения остальных величин: $z = 2$, $D = 10^{-9}$ м^2/с, $\nu = 0{,}9 \cdot 10^{-6}$ м, $c = 100$ моль/м^3.

2. Построить график изменения концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода в течение переходного времени ($0 < t < \tau$), если электрод поляризуют постоянным током ($i = 150$ А/м^2).

$$c_0^s = c_0 - \frac{2i}{zF}\sqrt{\frac{t}{\pi D}},$$

$$\sqrt{\tau} = \frac{zFc_0\sqrt{\pi D}}{2i},$$

$$z = 2,\ D = 10^{-9}\ \text{м}^2/\text{с},\ c_0 = 100\ \text{моль/м}^3.$$

3. Построить график зависимости количества влаги, уносимой из ванны с выделяющимся на катоде водородом от величины выхода по току (выход по току изменяется от 0 до 0,1 с шагом 0,01).

$$q_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} P_{H_2O}}{M_{H_2}(P - P_{H_2O})} q_{H_2}.$$

Количество выделившегося водорода q_{H_2} рассчитать в соответствии с законом Фарадея при токе 10 000 А. Атмосферное давление равно P = 101,3 кПа, а парциальное давление паров воды P_{H_2O} = 12 332 Па.

4. Построить график зависимости перенапряжения от величины плотности тока обмена для случая малых отклонений от равновесного потенциала, когда справедливо следующее уравнение:

$$\eta = \frac{RTi}{\alpha z F i_0}.$$

Ток обмена i_0 меняется от 0,01 до 0,5 А/м^2 с шагом 0,005 А/м^2. Значения остальных величин: $z = 2$; $\alpha = 0{,}3$; T = 323 K; i = 150 А/м^2.

5. Построить график зависимости переходного времени от плотности тока в соответствии с уравнением Санда:

$$i\sqrt{\tau} = \frac{zFc_0\sqrt{\pi D}}{2}.$$

Плотность тока i изменяется от 50 до 200 А/м^2 с шагом 10 А/м^2. Значения остальных величин: $z = 1$, $D = 10^{-9}$ м^2/с, c_0 = 100 моль/м^3.

6. Построить график зависимости количества влаги, уносимой из ванны с выделяющимся на катоде водородом, от величины тока (1000 < I < 10000 А с шагом 1000 А).

$$q_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} P_{H_2O}}{M_{H_2}(P - P_{H_2O})} q_{H_2}.$$

Количество выделившегося водорода q_{H_2} рассчитать в соответствии с законом Фарадея. Выход по току для реакции выделения водорода принять равным 10 %. Атмосферное давление равно P = 101,3 кПа, а парциальное давление паров воды P_{H_2O} = 12 332 Па.

7. Построить поляризационную кривую растворения металла из раствора, содержащего 10 моль/м^3 ионов металла.

Процесс контролируется замедленным разрядом:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}(E - E_{\text{р}})\right],$$

где

$$E_{\text{р}} = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{c}{c_{\text{st}}}.$$

Потенциал увеличивается от равновесного потенциала в анодную область до –0,3 В.

Значения параметров: $z = 2$; $T = 298$ K; $E^0 = -0{,}44$ В; $\alpha = 0{,}3$; $c_{\text{st}} = 1000$ моль/м^3; $i_0 = 10^{-3}$ А/см^2.

8. Построить катодную поляризационную кривую восстановления водорода на цинке. Температура 25 °С.

$$i_{\text{H}_2} = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(E - E_{\text{р}})\right],$$

$$E_{\text{р}} = -0{,}059\text{pH}.$$

Потенциал изменяется от равновесного значения в катодную область до –0,4 В. Значения остальных параметров: pH = 4; $\alpha = 0{,}5$; $i_0 = 10^{-3}$ А/м^2.

9. На основе модели экстракции построить графики изменения количества вещества A в фазах 1 и 2 при условии, что объемы фаз фиксированы и постоянны. Известно, что масса вещества A в фазе 1 до начала процесса экстракции равна $M_1(0) = 45$ кг. Константы скорости перехода вещества из фазы 1 в фазу 2 и из фазы 2 в фазу 1 равны соответственно: $K_1 = 0{,}005$ с$^{-1}$; $K_2 = 0{,}0009$ с$^{-1}$.

Уравнения модели имеют следующий вид:

$$M_1 = M_1(0)\frac{K_2}{K_1 + K_2}\left\{1 + \frac{K_1}{K_2}\exp\left[-(K_1 + K_2)t\right]\right\},$$

$$M_2 = M_1(0) - M_1.$$

Время изменяется от 0 до 1400 с, шаг 10 с.

10. Построить катодную поляризационную кривую восстановления меди из раствора, содержащего 0,88 моль/л $CuSO_4$ и 0,7 моль/л H_2SO_4. Температура 25 °C.

$$i = \frac{i_{\text{kin}} i_d}{i_{\text{kin}} + i_d},$$

$$i_{\text{kin}} = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha z F}{RT}\left(E - E_{\text{p}}\right)\right].$$

Потенциал изменяется от +0,34 В в катодную область до –0,12 В с интервалом 20 мВ. Значения кинетических параметров: $\alpha = 0{,}25$ и $i_0 = 13{,}6$ А/м^2. Предельная диффузионная плотность тока равна $i_d = 1170$ А/м^2.

2.3. Векторы и матрицы

Для решения многих практических задач удобно задавать массив данных и получать решение в матричном виде. С помощью соответствующих кнопок на панели **Матрица** (см. рис. 2.3) можно формировать заготовки для вектора или матрицы. Например, можно записать A := и нажать кнопку, после чего появится окно, в котором необходимо ввести число строк (rows) и число колонок (columns).

Позиции для ввода элементов массива отмечены на экране черными прямоугольниками. Элементами могут быть числа, переменные, функции или арифметические выражения. Векторы и матрицы могут быть функциями одной или нескольких переменных.

Элементы массивов в MathCad по умолчанию нумеруются с 0. Для изменения начального номера элемента массива в MathCad предусмотрена специальная переменная ORIGIN.

2.3.1. Выполнение операций с матрицами

MathCad позволяет осуществлять с матрицами различные операции: умножение, транспонирование (кнопка M^T), поиск обратной матрицы (X^{-1}) и др., а также выводить на экран отдельные элементы матрицы (X_n).

П р и м е р ы:

1. Записать матрицу, в которой элементы заданы как переменные и алгебраические выражения:

$$Z(a,b) := \begin{bmatrix} a & b \\ 2 \cdot a & 5 \cdot b \\ \ln(a) & \sin(b) \end{bmatrix}.$$

Вывести на экран матрицу при значениях $a = 2$ и $b = 3$.

Для этого набрать $Z(2, 3) =$. После этого на экране появится массив, элементы которого будут рассчитаны при указанных значениях аргументов 2 и 3.

2. Вывести на экран элемент, расположенный во второй строке второго столбца матрицы Z, рассчитанной в примере 1.

С помощью кнопки X_n на панели **Матрица** набрать:

$$Z(2, 3)_{1,\,1} =$$

после чего на экране появится число 15.

Если изменить функцию ORIGIN := 1, то нумерация будет начинаться с 1. В этом случае индексам 1, 1 будет соответствовать элемент, находящийся в первой строке первого столбца, т. е. 2.

Установите значение функции ORIGIN := 0 для успешного выполнения следующих примеров.

3. Осуществить умножение матрицы X на вектор Y.

Записать матрицу и вектор с помощью панели **Матрица**:

$$X := \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ -1 & 4 \end{pmatrix} \qquad Y := \begin{pmatrix} 1 \\ 7 \end{pmatrix}.$$

Затем надо записать имя матрицы, которая будет являться результатом умножения исходных матриц, поставить знак «присвоить», и записать произведение, используя знак умножения на панели **Калькулятор** или на клавиатуре: $C := X \cdot Y$.

Для того чтобы получить результат на экране, следует набрать $C =$.

$$C = \begin{pmatrix} 23 \\ 27 \end{pmatrix}.$$

4. Осуществить транспонирование матрицы X из примера 3.

Выбрать имя матрицы (D), которая будет являться результатом транспонирования, затем с помощью кнопки M^T на панели **Матрица** записать: $D := X^T$. Вывести результат на экран:

$$D = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}.$$

5. Рассчитать матрицу, обратную матрице X, из примера 3.

Записать имя обратной матрицы, поставить знак «присвоить» и нажать кнопку X^{-1} на панели **Матрица**. Степень –1 появляется при наборе с помощью кнопки, а имя матрицы (X) вводится, как обычно, в прямоугольник. Обратную матрицу вывести на экран:

$$M = \begin{pmatrix} 0.364 & -0.273 \\ 0.091 & 0.182 \end{pmatrix}.$$

Произведение прямой матрицы на обратную дает единичную матрицу. Для того чтобы проверить правильность операции обращения матрицы X, необходимо выполнить проверку:

$$X \cdot M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

2.3.2. Расчет коэффициентов уравнения регрессии

При составлении эмпирических моделей по экспериментальным данным часто используют в качестве моделей уравнения регрессии от нескольких независимых переменных линейные относительно коэффициентов:

$$y_i = b_0 + b_1 x_{ji} + \ldots + b_j x_{ji} + \ldots + b_N x_{Ni}.$$

Процесс моделирования начинают с проведения экспериментов при разных наборах независимых переменных x_j ($j = 1 \ldots N$). В ходе опытов определяют значения зависимой переменной (параметра выхода) y_i. Число опытов с разным набором x_j: $i = 1 \ldots M$. Результаты экспериментов представляют в виде табл. 2.2.

Таблица 2.2

Форма представления экспериментальных данных

y_j	x_0	x_1	x_2	...	x_j	...	x_N
y_1	1	x_{11}	x_{21}	...	x_{j1}	...	x_{N1}
...	...	...	...	...	...	...	...
y_i	1	x_{1i}	x_{2i}	...	x_{ji}	...	x_{Ni}
...	...	...	...	...	...	...	...
y_M	1	x_{1M}	x_{2M}	...	x_{jM}	...	x_{NM}

В матричной форме уравнение регрессии записывается в следующем виде:

$$Y = X \cdot B.$$

Здесь B – вектор-столбец коэффициентов уравнения регрессии; Y – вектор-столбец значений зависимой переменной; X – матрица значений независимых переменных:

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_j \\ \dots \\ b_N \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_i \\ \dots \\ Y_M \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{j1} & \dots & x_{N1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1i} & \dots & x_{ji} & \dots & x_{Ni} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1M} & \dots & x_{jM} & \dots & x_{NM} \end{bmatrix}.$$

Каждому коэффициенту в уравнении множественной регрессии соответствует независимая переменная. Для определения свободного члена b_0 вводят фиктивную переменную x_0 и придают ей значение, равное 1 (первый столбец в матрице X).

Вектор-столбец коэффициентов B находят, решая уравнение

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y.$$

Метод наименьших квадратов в матричной форме можно использовать для отыскания коэффициентов моделей, нелинейных по независимым переменным, но линейных по коэффициентам. Например:

$$y_1 = b_0 + b_1 x_{1i} + b_2 x_{2i} + b_{12} x_{1i} x_{2i}.$$

При этом изменится только вид матрицы X. В матрице X четвертый столбец будет рассчитываться как произведение второго и третьего столбцов, т. е. $x_{1i} x_{2i}$:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{1i} & x_{2i} & x_{1i} x_{2i} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & x_{12} x_{22} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & x_{1i} & x_{2i} & x_{1i} x_{2i} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & x_{1N} & x_{2N} & x_{1N} x_{2N} \end{bmatrix}.$$

Расчет коэффициентов множественного уравнения регрессии методом наименьших квадратов удобно проводить в среде пакета MathCad.

П р и м е р

Для описания зависимости переменной y от независимых переменных x_1 и x_2 используется следующее уравнение регрессии:

$$y = b_0 + b_1 x_{1i} + b_{11} x^2_{1i} + b_2 x_{2i}.$$

Найти коэффициенты уравнения регрессии. Экспериментальные результаты представлены в табл. 2.3.

Т а б л и ц а 2.3

Значения экспериментальных данных

Номер опыта	y_i	x_{1i}	x_{2i}
1	11,5	0,86	4,5
2	10,8	0,92	4,8
3	11,3	0,93	5,3
4	10,5	0,88	5,5
5	12,0	0,90	5,0

Порядок расчета коэффициентов:

1. Ввести матрицу X. Для того чтобы ее правильно составить, необходимо ввести колонку фиктивной переменной x_0 (первая колонка матрицы) и колонку x_{1i}^2.

$$X := \begin{bmatrix} 1 & 0.86 & 0.86^2 & 4.5 \\ 1 & 0.92 & 0.92^2 & 4.8 \\ 1 & 0.93 & 0.93^2 & 5.3 \\ 1 & 0.88 & 0.88^2 & 5.5 \\ 1 & 0.90 & 0.90^2 & 5.0 \end{bmatrix}.$$

Наберите $X =$. На экране появится матрица, в которой элементы второго столбца будут сосчитаны.

2. Найти транспонированную матрицу X. Для этого обозначьте ее другой буквой, например A, и с помощью панели **Матрица** наберите $A := X^T$.

Набрав $A =$, проверьте правильность выполнения транспонирования матрицы.

3. Ввести вектор-столбец Y значений y.

4. Рассчитать обратную матрицу $(X^TX)^{-1}$. Для этого присвойте этой матрице новое имя (например, C) и с помощью панелей **Калькулятор** и **Матрица** наберите $C := (A \cdot X)^{-1}$.

5. Рассчитать вектор-столбец значений коэффициента B. Для этого следует набрать $B := C \cdot A \cdot Y$.

Для того чтобы вывести результаты расчета на экран, необходимо набрать $B =$.

Индивидуальные задания

С помощью метода наименьших квадратов в матричной форме найти коэффициенты уравнения регрессии. Набор экспериментальных данных представлен в табл. 2.4. Виды уравнения регрессии для разных вариантов даны в табл. 2.5.

Т а б л и ц а 2.4

Экспериментальные данные

Номер опыта	y_i	x_{1i}	x_{2i}	x_{3i}
1	24,5	2,3	0,8	11,5
2	24,1	2,4	0,82	12,0
3	23,5	2,2	0,77	10,8
4	25,7	2,5	0,92	12,0
5	26,0	2,6	0,95	12,5
6	23,8	2,4	0,86	11,8

Т а б л и ц а 2.5

Виды уравнений регрессии

№ п/п	Вид уравнения регрессии
1	$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{23}x_2x_3$
2	$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{22}x_2^2$
3	$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2$
4	$y = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$
5	$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$
6	$y = b_0 + b_1x_1^2 + b_2x_2 + b_3x_3$
7	$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{23}x_2x_3$
8	$y = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2 + b_2x_2 + b_{13}x_1x_3$
9	$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{33}x_3^2$

2.4. Вычисление производных и интегралов. Решение алгебраических уравнений

Решение многих практических задач в научных исследованиях и в технологических расчетах требует вычисления интегралов, поиска производных или решения уравнений.

2.4.1. Вычисление производных и интегралов

Для того чтобы вывести на экран заготовки для записи производных или интегралов, необходимо воспользоваться соответствующими кнопками панели **Математический анализ**.

Пример

Функция независимой переменной t и параметров a и b имеет вид:

$$f(t, a, b) := \exp(-a + t) \cdot \sin(b \cdot t).$$

Наберите указанное выражение. Даже если t, a, b не определены, ошибки в записи нет, так как записана функция, а не алгебраическое выражение, в котором предварительно должны быть определены все константы.

Производную от функции f по t обозначьте $f1(t, a, b)$ и с помощью панели **Математический анализ** запишите следующее:

$$f1(t,\ a,\ b) := \frac{d}{dt} f(t,\ a,\ b).$$

Для записи следует нажать кнопку заготовки первой производной и на месте черных прямоугольников записать требуемые величины. Аналогично можно записать производные более высоких порядков.

Определите параметры a и b и вычислите определенные интегралы при $a := 1.5$ и $b := 3$. Для вычисления интегралов воспользуйтесь кнопкой определенного интеграла на панели **Математический анализ**:

$$\text{int} := \int_{-3}^{5} f(t, a, b)dt \qquad \text{int} = 9.698$$

$$\text{int1} := \int_{0}^{3} f1(t, a, b)dt \qquad \text{int1} = 1.185.$$

Последний интеграл можно вычислить, используя первообразную:

$$\text{int2} := f(3, a, b) - f(0, a, b) \qquad \text{int2} = 1.847.$$

Можно построить графики функции f и ее первой производной $f1$. Для этого следует определить $t := 0, 0.2 .. 3$ и далее вызвать заготовку графика $X–Y$. На оси ординат через запятую записывают обе функции $f(t)$ и $f1(t)$. Необходимо подобрать соответствующие масштабы и увеличение графика. Для этого двойным щелчком мыши по графику вызвать окно форматирования и в поле **Отображение осей** поставить флажок **По центру** и нажать **ОК** – на графике отобразятся нулевые линии. Сопоставьте положение нулей первой производной с экстремумами первообразной.

Построим график изменения интеграла от функции f по параметру a. Для этого перепишем интеграл в виде:

$$\mathrm{int}(a) := \int_{-3}^{5} f(t, a, b)\,dt.$$

Определим область изменения параметра a:

$$a := -1, -0.9 .. 4.$$

Затем вызовем заготовку графика и построим график в координатах $\mathrm{int}(a) - a$.

Индивидуальные задания

Построить графики функций $y(x)$ и ее первой производной $y1(x)$ в интервале значений $x = a, b .. c$ (табл. 2.6). Вычислить интегралы

$$\mathrm{int1} := \int_{-a}^{0} y1(x)\,dx \quad \text{и} \quad \mathrm{int2} := y(c) - y(a).$$

2.4.2. Решение уравнений

В пакете MathCad имеется встроенная процедура отыскания корней уравнения с одной переменной. Функция **root** позволяет найти значение независимой переменной (x), при которой функция $f(x)$ принимает значение, равное нулю. Поэтому уравнение должно быть записано таким образом, чтобы в правой части стояло число 0.

В списке встроенных функций ***f*(*x*)** обращение к процедуре решения уравнения имеет вид: **root(*f*(var), var, *a*, *b*).** Смысл параметров: ***f*(var)** – вид функции, **var** – независимая переменная, ***a***, ***b*** – интервал, в котором будет производиться поиск корня уравнения.

Таблица 2.6

Индивидуальные задания

№ п/п	Вид функции	Значения интервалов		
		a	*b*	*c*
1	$\cosh(x)^2$	–3	–2,9	3
2	$\sin(x)^2$	–3	–2,9	3
3	$\sin(x)$	–3	–2,9	3
4	$\tanh(x)$	–3	–2,9	3
5	$\mathrm{erf}(x)^2$	–3	–2,9	3
6	$\exp(x)^2$	–1	–0,99	3
7	$\mathrm{acos}(x)^2$	0,1	0,11	3
8	$\sinh(x)$	–3	–2,9	3
9	$\cos(x)^2$	0,4	0,45	3

Для поиска решения уравнения можно использовать процедуру **root(*f*(var), var)**, которую набирают с клавиатуры. Однако в этом случае необходимо предварительно задать начальное значение для независимой переменной.

Примеры

1. Найти корень уравнения $x^2 = 2$.

Для поиска решения уравнение надо записать в виде

$$f(x) := x^2 - 2$$

и задать начальное значение переменной $x := 0$.

Запись решения имеет вид: $x1 := \mathrm{root}(f(x), x)$.

Результат: $x1 = 1.414$.

Если задать другое начальное приближение, то результат изменится:

$$x := -2 \quad x2 := \mathrm{root}(f(x), \quad x) \;\; x2 = -1.414.$$

В случае использования встроенной функции запись будет иметь вид: $x3 := \mathrm{root}(f(x), x, 0, 2)$.

Результат: $x3 = 1.414$.

2. Найти корни уравнения $2z^2 = \exp z \cdot b$.

Присвоим значение постоянной величине $b := 1$ и запишем функцию $y(z) := 2 \cdot z^2 - \exp(z \cdot b)$. Вычислим корни этого уравнения при следующих начальных приближениях:

$z := -4$	$z1 := \mathrm{root}(y(z), z)$	$z1 = -0.54$
$z := 1$	$z2 := \mathrm{root}(y(z), z)$	$z2 = 1.488$
$z := 4$	$z3 := \mathrm{root}(y(z), z)$	$z3 = 2.618.$

Построим график функции, задав $z := -2, -1.99 .. 3$.

С помощью меню **Трассировка/Trace**, доступного по щелчку правой кнопкой мыши на графике, приблизительно оцените положение корней уравнения и сверьте их с решением. Для проверки надо курсор мыши установить на выбранную точку графика и нажать левую кнопку мыши. В окне **X–Y Trace** появятся координаты *X* и *Y*.

Попробуйте задать *другие начальные приближения* и найти корни уравнения.

Индивидуальные задания

Решить уравнения, сделать проверку и построить график в окрестностях решения (табл. 2.7).

2.4.3. Решение систем алгебраических уравнений

Решение выполняется с помощью ключевых слов **Given** и **Find**($\boldsymbol{x_1 \ldots x_N}$). Перед блоком решения необходимо задать начальные приближения отыскиваемым переменным. В решаемой системе уравнений знак равенства особый – **толстое равно** на кнопке панели **Булева алгебра**.

Примеры

1. Найти значения переменных *x* и *y*, если известны 2 уравнения, связывающие их:

$$6y - 2x = 7.$$
$$y + 4x = 12.$$

Таблица 2.7

Индивидуальные задания

№ п/п	Вид уравнения
1	$\sqrt{x+5}+\sqrt{20-x}=7$
2	$\sqrt{2x+1}+\sqrt{x-3}=4$
3	$\sqrt{x^2+5x+2}-\sqrt{x^2-3x+3}=3$
4	$81^x-2\cdot 9^x-3=0$
5	$2x^2-2x-4=0$
6	$5^{(2x-1)}-5^x-100=0$
7	$2^{2x}\cdot 9^x-2\cdot 6^{3x-1}+4^{2x-1}\cdot 3^{4x-2}=0$
8	$3\cdot 4^x+2\cdot 9^x-5\cdot 6^x=0$
9	$\left(1+x^2\right)^{(1+\sqrt{x})}=\left(1+x^2\right)^{(2+\sqrt{x})}$

Зададим начальные условия для переменных, затем решение системы уравнений:

$y := 0 \qquad x := 0$

Given

$6\cdot y-2\cdot x=7$

$y+4\cdot x=12$

$B :=$ Find$(y, x) \qquad B =$ (обычное равно).

Результат выводится в векторной форме: $B=\begin{pmatrix}2\\2.5\end{pmatrix}$.

Следует отметить, что между строками, в которых помещены ключевые слова, не должны находиться какие-либо величины.

2. Определить температуру стенки электролизера при известных температурах электролита ($T1$) и воздуха в цехе ($T2$).

При переносе тепла через стенку сохраняется баланс тепловых потоков: передача тепла от электролита к стенке по механизму конвекции, перенос тепла через стенку по механизму теплопередачи и отвод тепла от стенки в воздух конвекцией и излучением.

Система уравнений, описывающая теплоперенос через стенку электролизера, позволяет рассчитать температуру стенки со стороны электролита ($Ts1$) и со стороны воздуха ($Ts2$):

$$\alpha1 = \frac{C\lambda}{l}\left[\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^2 \frac{\beta\mu Cpgl^3}{\lambda}\right]^m \left(T1 - Ts1\right)^m$$

$$\alpha2 = B(Ts2 - T2)^{0,25}$$

$$\alpha1(T1 - Ts1) = k(Ts1 - Ts2)$$

$$k\left(Ts1 - Ts2\right) = \alpha2\left(Ts2 - T2\right) + 5{,}68\varepsilon\left[\left(\frac{Ts2}{100}\right)^4 - \left(\frac{T2}{100}\right)^4\right],$$

где $\alpha1$ – коэффициент теплоотдачи конвекцией от электролита к стенке ванны, Вт/(м^2 · K);

$\alpha2$ – коэффициент теплоотдачи конвекцией от наружной стороны стенки к воздуху, Вт/(м^2 · K);

k – коэффициент теплопередачи от воздуха стенке электролизера, Вт/(м^2 · K);

C и m – константы, зависящие от произведения критериев Грасгофа и Прандтля (Gr · Pr), формы и положения поверхности теплообмена;

λ – коэффициент теплопроводности электролита, Вт/(м · K);

l – линейный размер, определяющий процесс теплопередачи, м;

Cp – удельная теплоемкость электролита, Дж/(кг · K);

g – ускорение свободного падения, м/с^2;

ρ – плотность электролита, кг/м^3;

μ – динамическая вязкость жидкости, Па · с;

β – коэффициент объемного расширения жидкости, K^{-1};

5,68 – коэффициент излучения абсолютно черного тела, Вт/м^2/K^4;

ε – степень черноты излучающей поверхности для железобетона;

B – константа, зависящая от размера и положения поверхности теплообмена.

Требуется определить: $\alpha1$, $\alpha2$, $Ts1$ и $Ts2$.

Прежде всего зададим в MathCad исходные константы:

$$\mu := 0.000469 \quad Cp := 3494.4 \quad \lambda := 0.658 \quad l := 1.39 \quad g := 10$$

$$\rho := 1227.5 \quad \beta := 207 \quad T1 := 338 \quad T2 := 298 \quad \varepsilon := 0.8$$

$$B := 1.97 \quad C := 0.129 \quad m := \frac{1}{3}.$$

Далее запишем формулу для расчета коэффициента теплопередачи k за счет теплопроводности через однослойную стенку, который зависит от толщины стенки δст (0,1 м) и ее теплопроводности λст (0,19 Вт/(м · K)):

$$\delta ст := 0.1 \quad \lambda ст := 0.19 \quad k := \frac{\lambda ст}{\delta ст} \quad k = 1.9.$$

Перед блоком решения системы уравнений задаем начальные приближения для переменных $Ts1$ и $Ts2$. Блок решения будет иметь следующий вид:

$$Ts1 := 331 \quad Ts2 := 320$$

Given

$$C \cdot \frac{\lambda}{l} \cdot \left[g \cdot l^3 \cdot \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^2 \cdot \beta \cdot \frac{\mu \cdot Cp}{\lambda} \cdot (T1 - Ts1) \right]^m \cdot (T1 - Ts1) = k \cdot (Ts1 - Ts2)$$

$$k \cdot (Ts1 - Ts2) = B \cdot (Ts2 - T2)^{0.25} \cdot (Ts2 - T2) +$$
$$+ \; 5.68 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{Ts2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T2}{100} \right)^4 \right]$$

$$Y := \mathrm{Find}(Ts1, Ts2)$$

$$Y = \begin{pmatrix} 337.98978 \\ 305.48384 \end{pmatrix}.$$

Ответ представлен в виде вектор-столбца с двумя строками: первая строка – $Ts1$ = 337,99 K; вторая – $Ts2$ = 305,48 K.

И н д и в и д у а л ь н ы е   з а д а н и я

Рассчитать коррозионный потенциал цинка (E), содержащего примеси более положительных металлов, и количество коррозионных микрогальванических элементов (n) на поверхности в растворе H_2SO_4. Принять, что коррозионный микрогальванический элемент имеет размер 2×2 мкм.

В основе решения лежит равенство анодного тока растворения цинка и тока восстановления водорода на поверхности металла примеси: $I_{\text{кор}} = I_a = I_k$ [3, с. 52].

Коррозия цинка протекает с водородной деполяризацией. Ток коррозии можно определить по объему выделившегося водорода (V):

$$I_k = \frac{2FV}{\vartheta_{\text{г}} t},$$

где $\vartheta_{\text{г}}$ = 22,4 л/моль – мольный объем газа;

t – время;

F = 96500 Кл/моль – постоянная Фарадея.

Ток растворения цинка:

$$I_a = i_{0\,\text{Zn}} \exp\left[\frac{(1-\alpha_{\text{Zn}})zF}{RT}(E - E_{\text{p Zn}})\right] S_{\text{об}}.$$

Здесь $i_{0\,\text{Zn}}$ – плотность тока обмена цинка, α_{Zn} – коэффициент переноса ионов цинка, $S_{\text{об}}$ – площадь образца, $E_{\text{p Zn}}$ – равновесный потенциал цинка.

Ток восстановления водорода на катодных участках коррозионных микроэлементов равен

$$I_k = i_{0\,\text{H}} \exp\left[-\frac{\alpha_{\text{H}} F}{RT}(E - E_{\text{p H}})\right] S_{\text{об}} n S_j.$$

Здесь $i_{0\,\text{H}}$ – плотность тока обмена реакции восстановления водорода на металле примеси, α_{H} – коэффициент переноса ионов водорода, n – количество коррозионных микроэлементов на единице поверхности, S_j – площадь катодного участка микроэлемента.

Данные для расчета

Кинетические параметры ионизации цинка:

$i_{0\ Zn} = 12{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см^2; $\alpha_{Zn} = 0{,}32$.

Постоянные уравнения Тафеля взяты из справочника [4, с. 831] и представлены в табл. 2.8. При расчете равновесного потенциала цинка принять концентрацию ионов цинка 10^{-6} моль/л. Концентрация H_2SO_4 0,5 моль/л. Остальные данные взять по вариантам из табл. 2.8.

Таблица 2.8

Расчетные данные

№ п/п	Примесь	V, мл	Время, мин.	a, В	b, В	$S_{об}$, см^2
1	Cu	45	35	0,87	0,12	1,25
2	Ni	50	30	0,63	0,11	1,5
3	Pb	10	60	1,56	0,11	1,3
4	Cd	8	50	1,4	0,12	1,8
5	Fe	40	45	0,70	0,12	2,0
6	Co	40	35	0,62	0,14	2,3
7	Cu	45	60	0,95	0,1	2,3
8	Mn	20	40	0,8	0,10	1,3
9	Sn	5	45	1,20	0,13	2,3

2.5. Статистический анализ экспериментальных данных

MathCad позволяет проводить статистический анализ данных. Для этого в пакете имеется большое количество встроенных функций. Некоторые статистические функции MathCad вводятся с клавиатуры.

Значения наиболее часто рассчитываемых статистических функций:

mean(X_1, X_2 … X_n) – рассчитывает среднее значение. В качестве параметров X_i (i = 1 … n) могут выступать как отдельные числа, так и массивы. Последнее справедливо и для других статистических функций.

Для расчета среднего значения двух чисел их надо обозначить A :=1 и B := 2, а потом набрать mean(A, B) =.

Можно задать числа в матричной форме:

$$X := \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \quad Y := \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 10 \end{pmatrix}.$$

В этом случае пакет позволяет рассчитать среднее значение элементов столбца. Номер столбца указывается в виде индекса в угловых скобках (<0> – первый столбец, <1> – второй столбец, так как по умолчанию в MathCad нумерация начинается с 0):

$$\mathrm{mean}(X^{<0>}) = 2 \qquad \mathrm{mean}(Y^{<1>}) = 8.$$

Среднее значение элементов матрицы:

$$\mathrm{mean}(X) = 2.5 \qquad \mathrm{mean}(Y) = 7.$$

Среднее значение элементов двух матриц:

$$\mathrm{mean}(X, Y) = 4.75.$$

Var(X_1, X_2 … X_n) – рассчитывает дисперсию выборки, состоящей из элементов или массивов X_i (i = 1 … n);

Stdev(X_1, X_2 … X_n) – рассчитывает стандартное отклонение выборки, состоящей из элементов или массивов X_i (i = 1 … n);

corr(X, Y) – рассчитывает коэффициент парной корреляции между двумя **массивами!** X и Y с одинаковыми размерностями;

qt(1 – β/2, f) – выводит на экран значение коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 1 – β/2 (β – уровень значимости в долях единицы) и числе степеней свободы, равном f (если рассчитывают доверительный интервал, то f равно объему выборки).

qF(1 – β, f1, f2) – выводит на экран значение критерия Фишера при доверительной вероятности 1 – β (β – уровень значимости в долях единицы) и числах степеней свободы f1 и f2.

П р и м е р ы

1. Рассчитать выборочную дисперсию элементов первого и второго столбца матриц X и Y, выборочную дисперсию элементов каждой матрицы и выборочную дисперсию элементов обеих матриц:

$$X := \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \quad Y := \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 10 \end{pmatrix}.$$

Решение выглядит следующим образом:

$$\mathrm{Var}(X^{<0>}) = 2 \quad \mathrm{Var}(Y^{<1>}) = 8$$

$$\mathrm{Var}(X) = 1.667 \quad \mathrm{Var}(Y) = 4.667$$

$$\mathrm{Var}(X, Y) = 8.5.$$

2. Рассчитать стандартное отклонение для трех чисел 1, 2 и 3.

$$A := 1 \quad B := 2 \quad C := 3.$$

Решение выглядит следующим образом: $\mathrm{Stdev}(A, B, C) = 1$.

3. Рассчитать стандартное отклонение для выборки, представленной матрицами X и Y.

$$X := \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \quad Y := \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 10 \end{pmatrix}.$$

Стандартное отклонение для элементов первого столбца матрицы X и второго столбца матрицы Y:

$$\mathrm{Stdev}(X^{<0>}) = 1.414 \quad \mathrm{Stdev}(Y^{<1>}) = 2.828.$$

Стандартное отклонение для элементов матрицы X и матрицы Y:

$$\mathrm{Stdev}(X) = 2.5 \quad \mathrm{Stdev}(Y) = 2.16.$$

Стандартное отклонение для элементов двух массивов:

$$\mathrm{Stdev}(X, Y) = 2.915.$$

4. Рассчитать коэффициент парной корреляции между двумя массивами, представленными в виде матриц:

$$X := \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \quad Y := \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & -10 \end{pmatrix}.$$

Коэффициент парной корреляции между элементами первого и второго столбца матрицы X равен:

$$\mathrm{corr}(X^{<0>}, X^{<1>}) = 1.$$

Коэффициент парной корреляции между элементами первого столбца матрицы X и второго столбца матрицы Y:

$$\mathrm{corr}(X^{<0>}, Y^{<1>}) = -1.$$

Коэффициент парной корреляции между массивами матриц X и Y:

$$\mathrm{corr}(X, Y) = -0.622.$$

5. Вывести на экран значение коэффициента Стьюдента при уровне значимости $\beta = 0.05$ и числе степеней свободы f. Выборка представлена в виде вектора X:

$$X := \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 6 \end{pmatrix}.$$

Необходимо определить значения $\beta := 0.05$ и рассчитать число степеней свободы $f := 3-1$.

Коэффициент Стьюдента равен: $qt(1 - \beta/2, f) = 4.303$.

6. Вывести на экран значение критерия Фишера при доверительной вероятности $\beta = 0,05$ и известных значениях чисел степеней свободы 3 и 8. Запись решения имеет вид:

$\beta := 0.05 \quad f1 := 3 \quad f2 := 8 \quad qt(1 - \beta/2, f1, f2) = 4.066.$

И н д и в и д у а л ь н ы е   з а д а н и я

Провести статистический анализ экспериментальных результатов, полученных студентом в ходе выполнения НИР.

2.6. Решение систем дифференциальных уравнений

MathCad имеет 13 встроенных функций для решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Важно иметь в виду, что если система не решается одним методом, то следует перебрать несколько других, поскольку в зависимости от особенностей дифференциальных уравнений тот или иной метод может оказаться более подходящим, чем другие. Мы остановимся на четырех из имеющихся в арсенале MathCad:

rkfixed – наиболее универсальный способ на основе метода Рунге – Кутта;

Bulstoer – для гладких функций;

Rkadapt – для плавных, медленно меняющихся функций, у которых решение с малым шагом интегрирования занимает много времени;

Stiffb – для жестких систем, у которых в зависимости от шага интегрирования сильно меняется вид функции решения.

Техника использования этих методов будет разобрана на примерах.

Пример 1

Известно, что зависимость переменных $f0$ и $f1$ от независимой переменной x может быть записана в виде уравнений:

$$f0(x) = a + bx^2 - \exp cx, \tag{2.1}$$

$$f1(x) = x \exp cx, \tag{2.2}$$

где a, b, c – константы.

Продифференцируем каждую из этих функций и получим две производные, которые и представят исходную систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{df0(x)}{dx} = 2bx - c \exp cx,$$

$$\frac{df1(x)}{dx} = \exp cx + cx \exp cx.$$

С учетом уравнений для исходных функций (2.1–2.2) можно получить систему дифференциальных уравнений в следующем виде:

$$\frac{df0(x)}{dx} = 2bx - c\frac{f1(x)}{x}, \tag{2.3}$$

$$\frac{df1(x)}{dx} = f1(x) \cdot \left(\frac{1}{x} + c\right). \tag{2.4}$$

Результатом решения полученной системы дифференциальных уравнений (2.3–2.4) являются исходно заданные функции $f0(x)$ и $f1(x)$ (2.1–2.2). В дальнейшем это позволит оценить точность используемого метода решения системы дифференциальных уравнений.

Порядок решения системы дифференциальных уравнений

Запишем в MathCad функции (2.1–2.2), предварительно задав константы:

$$a := 3 \qquad b := 0.8 \qquad c := -1.5$$

$$f0(x) := a + b \cdot x^2 - \exp(c \cdot x)$$

$$f1(x) := x \cdot \exp(c \cdot x).$$

Для решения системы нужно задать начальные условия. Обычно начальные условия определяются какими-либо физическими данными, следующими из постановки задачи. В нашем случае мы их определим из исходных уравнений при $x = 1$.

Вычислим $d := f0(1) \quad g := f1(1)$.

Для решения любым из перечисленных методов требуется задать *вектор начальных условий*:

$$y := \begin{pmatrix} d \\ g \end{pmatrix}.$$

Вектор записывают с помощью заготовки матрицы (2 строки, 1 столбец). Количество строк соответствует количеству уравнений системы. Следует подчеркнуть, что начальными условиями, записанными в вектор y, являются значения функций при начальном значении x, а не производных этих функций.

Далее следует задать *вектор-функцию D*, которая представляет собой правые части исходной системы дифференциальных уравнений (2.3–2.4):

$$D(x, y) := \begin{pmatrix} 2 \cdot b \cdot x - c \cdot \dfrac{y_1}{x} \\ y_1 \cdot \left(c + x^{-1}\right) \end{pmatrix}.$$

Между вектором начальных условий и вектор-функцией D должно быть соответствие: верхний элемент вектора y соответствует начальному значению функции, производная которой находится в верхней строке вектора D и т. д.

Теперь можно записать решение системы дифференциальных уравнений. Для **rkfixed** решение выглядит следующим образом:

$$Z := \mathrm{rkfixed}(y, 1, 4, 51, D).$$

Как видно из приведенной записи, решающая функция имеет пять аргументов. Записывать их необходимо именно в такой последовательности. Первым является уже определенный вектор начальных условий. Вторым – значение начала отрезка интегрирования (значение x, при котором определены начальные условия). Третьим – значение конца отрезка интегрирования. Четвертый аргумент представляет собой количество точек, в которых будет выполнен расчет функций. Пятый аргумент представляет собой собственно систему дифференциальных уравнений. Z представляет собой матрицу из 51 строки (количество точек расчета) и следующих столбцов: нулевой – значения независимой переменной x с шагом $(4 - 1)/50$. Первый и второй столбцы – рассчитанные значения функций $f0$ и $f1$ при соответствующих значениях x.

Решение системы можно представить в виде таблицы и(или) графика. В MathCad матрица или вектор, выводимые на экран, не могут содержать более 100 элементов. Кроме того, далеко не всегда требуется иметь в таблице все рассчитанные значения функции. Для того чтобы получить результаты в виде таблицы, задайте значения переменной n – порядковому номеру строки в массиве Z: $n := 0, 5 .. 50$.

Если теперь записать:

$$Z_{n,0} = \qquad Z_{n,1} = \qquad Z_{n,2} = \qquad ,$$

то получим таблицу значений x, $f0(x)$ и $f1(x)$.

Полученные результаты можно представить на графиках. Вызовем заготовки графиков и на одном отложим на оси ординат $Z_{n,1}$, а на другом $Z_{n,2}$; на оси абсцисс в обоих случаях – $Z_{n,0}$.

Затем следует решить эту же систему с помощью других методов.

Решение с помощью функции **Bulstoer** и **Rkadapt** записывается соответственно:

$$Bl := \mathrm{Bulstoer}(y, 1, 4, 51, D)$$

$$Rk := \mathrm{Rkadapt}(y, 1, 4, 51, D).$$

Здесь массивы Bl и Rk имеют те же смысл и размерность, что и массив Z в предыдущем примере. Естественно, что эти массивы можно называть любыми буквами. Мы дали им новые имена, чтобы сохранить значения функций, полученных разными методами.

Решение системы дифференциальных уравнений с помощью функции **Stiffb** требует использования *матрицы-функции Якобиан* системы дифференциальных уравнений, которая содержит столько строк, сколько уравнений в системе. Столбцы этой матрицы содержат последовательно следующие элементы: производные дифференциальных уравнений по независимой переменной (производную по x элементов вектора D), производные дифференциальных уравнений по первой искомой функции (производную по $f0$ элементов вектора D) и производные дифференциальных уравнений по второй искомой функции (производную по $f1$ элементов вектора D).

В нашем случае матрица-функция Якобиан системы представляет собой матрицу 2×3 (2 строки, 3 столбца) и записывается следующим образом:

$$J(x, y) := \begin{pmatrix} 2 \cdot b + \dfrac{c \cdot y_1}{x^2} & 0 & -\dfrac{c}{x} \\ -\dfrac{y_1}{x^2} & 0 & c + x^{-1} \end{pmatrix}.$$

Решение имеет вид: $SB := \mathrm{Stiffb}(y, 1, 4, 51, D, J)$.

Построим графики исходной функции и решения системы. Для того чтобы графики были плавными, необходимо иметь достаточно много точек расчета. Поэтому переопределим переменную и используем все 51 значение рассчитанной функции:

$$n := 0 \,..\, 50.$$

Кроме того, определим переменную:

$$x := 1,\ 1.06\ ..\ 4.$$

Затем следует вызвать последовательно две заготовки графика. На первом графике по оси ординат следует указать функцию $f0(x)$, $Z_{n,\,1}$, $Bl_{n,\,1}$, $Rk_{n,\,1}$, $SB_{n,\,1}$, а на втором – $f1(x)$, $Z_{n,\,2}$, $Bl_{n,\,2}$, $Rk_{n,\,2}$, $SB_{n,\,2}$. По оси абсцисс в обоих случаях следует записать две независимые переменные: x, $Z_{n,\,0}$.

Как видно из полученных графиков, все методы дают хорошие результаты и численные решения практически не отличаются от аналитического.

Пример 2

Для иллюстрации возможностей методов рассмотрим другую систему дифференциальных уравнений, которая описывает изменение потенциала и тока по длине неэквипотенциального электрода. Такая задача возникает в электрохимии пленочных электродов, в гальванотехнике при затяжке плохо проводящей поверхности осадком металла.

Исходная система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$y'0 = \frac{d(y0)}{dx} = -y1 \cdot \rho$$

$$y'1 = \frac{d(y1)}{dx} = -j0\left\{\exp\left(\frac{\beta}{b}y0\right) - \exp\left[(\beta-1)\frac{y0}{b}\right]\right\},$$

где x – расстояние от токоподвода, м;

$y0$ – перенапряжение электродной реакции, которое уменьшается по мере удаления от токоподвода, В;

$y1$ – сила тока, которая протекает в теле пленочного электрода в расчете на единицу ширины этого электрода, А/м;

ρ – погонное сопротивление проводящего слоя единичной ширины (удельное сопротивление материала проводящего слоя, отнесенное к его толщине), Ом;

$j0$ – плотность тока обмена электрохимической реакции, А/м^2;

β – коэффициент переноса (безразмерная величина).

Первоначально необходимо ввести величины, необходимые для расчета (ρ, $j0$, β, z – количество электронов, T – температура, K), и константы (F – постоянная Фарадея, Кл/моль):

$$z := 2 \quad \beta := 0.5 \quad F := 96500 \quad T := 298 \quad R := 8.31$$

$$j0 := 20 \quad \rho := 30,$$

а также провести предварительные расчеты:

$$b := \frac{R \cdot T}{z \cdot F} = 0.013.$$

Начальное условие по перенапряжению $\eta0 := 0.25$.

Начальное условие по току рассчитываем по формуле:

$$I := \sqrt{2 \cdot \frac{j0}{\rho} \cdot \left\{ \frac{b}{1-\beta} \cdot \left[\exp\left(\frac{1-\beta}{b} \cdot \eta0 \right) - 1 \right] + \frac{b}{\beta} \cdot \left[\exp\left(-\frac{\beta}{b} \cdot \eta0 \right) - 1 \right] \right\}}$$

$$I = 24.129.$$

Запишем вектор начальных условий: $e := \begin{pmatrix} \eta0 \\ I \end{pmatrix}$.

Шаблон вектор-функции D зададим в виде вектора с учетом имеющихся дифференциальных уравнений:

$$D(x, y) := \begin{bmatrix} -e_1 \cdot \rho \\ -j0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\beta}{b} \cdot e_0 \right) - \exp\left(\frac{\beta - 1}{b} \cdot e_0 \right) \right] \end{bmatrix}.$$

Якобиан системы имеет следующий вид:

$$J(x, y) := \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\rho \\ 0 & -j0 \cdot \left[\frac{\beta}{b} \cdot \exp(\beta \cdot e_0) - \frac{\beta - 1}{b} \cdot \exp\left(\frac{\beta - 1}{b} \cdot e_0 \right) \right] & 0 \end{bmatrix}.$$

Теперь выполним решение всеми четырьмя методами. Запишем следующее:

$$Z := \mathrm{rkfixed}(y, 0, 0.007, 301, D)$$

$$SB := \mathrm{Stiffb}(y, 0, 0.011, 301, D, J)$$

$$Bl := \mathrm{Bulstoer}(y, 0, 0.011, 301, D)$$
$$Rk := \mathrm{Rkadapt}(y, 0, 0.011, 301, D).$$

Далее на двух графиках следует представить все кривые. Для этого зададим переменную $n := 0\ ..\ 300$. На первом графике по оси ординат запишем массивы $Z_{n,\,1}$, $SB_{n,\,1}$, $Bl_{n,\,1}$, $Rk_{n,\,1}$, а на втором – столбцы этих же массивов под номером два. По оси абсцисс в обоих случаях достаточно записать $Z_{n,\,0}$, $SB_{n,\,0}$.

Физический смысл полученных решений таков: перенапряжение (оно принято положительным) и ток падают от заданных значений до 0 по мере удаления от токоподвода (расстояние по оси x дано в метрах). Таким образом, если перенапряжение или ток становятся отрицательными или начинают возрастать, то это является явным признаком ошибочного решения. Совершенно точное решение должно давать при $x \to \infty$ перенапряжение (столбец 1 в массивах) и ток (столбец 2), равные нулю. Более точным будет то решение, которое сохранит эту тенденцию на возможно большем расстоянии.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ППП EXCEL ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Microsoft Excel является одним из наиболее распространенных интегрированных пакетов электронных таблиц. Несмотря на то, что он в первую очередь ориентирован на применение в экономических и бухгалтерских расчетах, им в силу огромных возможностей удобно пользоваться для решения целого ряда инженерных и исследовательских задач. Значительно расширить возможности пакета и автоматизировать многие операции позволяет встроенный язык программирования Visual Basic for applications.

Excel позволяет провести обработку большого массива опытных данных, наглядно представить результаты экспериментов в виде графиков и диаграмм. Кроме того, в пакете удобно проводить моделирование нестационарных процессов, предполагающих проведение расчетов методом численного интегрирования.

3.1. Обработка экспериментальных данных

Электронная таблица состоит из клеток (ячеек), каждая из которых имеет адрес, состоящий из буквы (название столбца) и номера строки (A1, P5 и т. д.).

В ячейку (клетку) электронной таблицы можно поместить число, текст, формулу. Для этого надо сделать требуемую ячейку активной – установить на нее курсор мыши и щелкнуть левой кнопкой. Число, формула или текст вписываются в командную строку, расположенную в верхней части экрана непосредственно над таблицей. **Десятичные дроби можно вводить с использованием как точки, так и запятой!**

Размер ячейки можно изменять, установив двойную черную стрелку на линейках с названием столбцов или строк. Для форматирования содержимого ячеек достаточно вызвать меню с помощью нажатия правой клавиши мыши. Правила форматирования и редактирования текста аналогичны всем встроенным пакетам Microsoft Office.

Если текст очень длинный, то он заполнит не только ячейку ввода, но и близлежащие. В этом случае можно увеличить ширину ячейки или сделать перенос по словам.

Если необходимо записать на поле таблицы уравнение, по которому предполагается проводить расчет, то в строке меню надо выбрать вкладку **Вставка**, затем **Объект**. В списке тип объекта выбрать «Microsoft Equation 3.0» и затем **ОК**. Откроется окно формулы и панель инструментов «формула». Следует записать уравнение, подобно тому, как это делается в пакете Word. Например:

$$E_{\text{р}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a}{a_{\text{ст}}}.$$

В этом случае формула будет представлять собой картинку. Такого рода вставки возможны в любом месте и нужны только для улучшения качества оформления, а не расчетов.

При проведении расчетов постоянные величины необходимо записывать в виде чисел в ячейки. В дальнейшем это позволит не повторять какое-либо число многократно, а лишь ссылаться на ячейку, в которой это число находится. При внесении изменений в исходные данные все формулы, содержащие ссылки на эти величины, будут автоматически пересчитаны.

Для проведения расчетов формулы записываются в виде последовательных операций с числами или со ссылками на ячейки, в которые внесены числа. Запись формулы необходимо начинать со знака + или =.

Если в числе или формуле имеется ошибка, то содержимое ячейки можно отредактировать. Для этого ячейку делают активной, затем переводят курсор мыши в строку ввода и вносят необходимые изменения.

Для удаления неверной записи или числа в ячейке надо сделать ее активной и нажать **Del**. Если необходимо очистить группу ячеек, то вначале следует выделить весь диапазон, удерживая нажатой левую кнопку мыши, а затем нажать **Del**.

В Excel предусмотрены операции копирования и перемещения (вырезать и вставить в другое место таблицы) для одной ячейки или группы ячеек (диапазон ячеек).

Для того чтобы переместить ячейки, необходимо их выделить, затем нажать кнопку **Вырезать** (ножницы). После этого установить курсор в новое место таблицы и нажать кнопку **Вставить**. Переместить группу клеток можно также с помощью мыши. Для этого выделить диапазон клеток и провести по нему курсором до появления четырехсторонней стрелки, нажать левую кнопку мыши и переместить содержание ячеек в нужное место таблицы.

Можно пользоваться общепринятыми в Microsoft Office сочетаниями клавиш: Ctrl-X – удалить, Ctrl-V – вставить, Ctrl-C – копировать.

Для осуществления операции копирования необходимо выделить диапазон ячеек, затем нажать кнопку **Копировать**. После этого переместить курсор в нужное место и нажать кнопку **Вставить**.

При копировании ссылки на ячейки, которые используются в формуле, автоматически изменяются.

Если в формуле используется константа, то надо чтобы ссылка на ячейку, в которой она находится, оставалась неизменной при копировании. Адрес такой ячейки в формуле делают абсолютным (абсолютная адресация), для чего перед обозначением столбца и строки ставится знак $. Например: F4.

П р и м е р

Рассчитать и построить таблицу зависимости равновесного потенциала ($E_р$) серебра от логарифма активности его ионов (a) в растворе азотнокислого серебра в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_р = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{(m)}_{Ag^+}}{a^{(m)}_{ст}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f \cdot c^{(m)}_{Ag^+}}{a^{(m)}_{ст}}. \qquad (3.1)$$

Расчеты удобно проводить в следующем порядке: ввести начальные условия и значения постоянных величин, сформировать расчетную таблицу, предусмотрев в соответствии с алгоритмом расчета необходимое количество колонок, озаглавить каждую колонку, провести в первой строке после заголовков расчет и затем выполнить необходимое количество повторяющихся расчетов с помощью операции копирования.

Выберите место, где будет расположена таблица, и запишите название: «Расчет равновесных потенциалов серебряного электрода в растворе нитрата серебра».

После этого требуется ввести значения постоянных величин: стандартный потенциал серебра E^0 = 0,799 В (н. в. э.); температура T = 298 K, стандартная активность $a_{ст}^{(m)} = 1$ моль/кг, универсальная газовая постоянная R = 8,31 Дж/(моль · K), постоянная Фарадея F = 96 500 Кл/моль. Для этого в одной клетке записываем обозначение величины, в соседней клетке – число, а в следующей – единицы измерения.

Затем необходимо ввести названия колонок будущей расчетной таблицы. В первой колонке обычно помещают порядковый номер строки, затем должны следовать колонки: заданные значения концентраций ионов серебра (c, моль/кг); справочные значения коэффициента активности (f), а потом колонки с рассчитываемыми величинами: логарифм активности ($\ln a$) и равновесный потенциал ($E_р$, В).

Значения f и c_{Ag^+} даны в табл. 3.1.

Порядковые номера строк соответствуют арифметической прогрессии. Для ввода таких последовательностей в Excel существует специальный прием. Введите в первые две ячейки колонки номера строк, т. е. числа 1 и 2. Установите курсор мыши на одну из ячеек. Нажмите левую кнопку мыши и, удерживая ее, выделите обе заполненные ячейки. Затем отпустите кнопку и поместите курсор мыши в правый нижний угол выделения. В момент, когда курсор из контурного креста превратится в перекрестие, нажмите левую кнопку и, удерживая ее, перетащите курсор вниз по столбцу до последней строки таблицы (всего 11 строк) и отпустите кнопку. Таким образом, будет сформирован столбец порядковых номеров.

Т а б л и ц а 3.1

Коэффициенты активности ионов серебра в растворе азотнокислого серебра

$c^{(m)}$, моль/кг	$f^{(m)}$	$c^{(m)}$, моль/кг	$f^{(m)}$
0,1	0,731	0,7	0,483
0,2	0,654	0,8	0,464
0,3	0,603	0,9	0,446
0,4	0,567	1,0	0,428
0,5	0,534	1,2	0,399

В следующий столбец аналогичным образом введите значения концентраций. В последней строке замените скопированное значение 1,1 на 1,2. Ввод значений коэффициентов активности следует выполнить для каждой клетки отдельно.

В первую ячейку под названием ln *a* необходимо ввести формулу: набрать = и затем последовательно LN(*число*). В качестве *числа* может стоять число, ссылка на клетку или арифметическое выражение. В нашем случае необходимо вычислить ln $c \cdot f$, для чего в скобках надо записать произведение адресов клеток, в которых внесены значения концентрации и коэффициента активности. В случае, когда написание какой-либо функции неизвестно, следует воспользоваться встроенным списком функций (кнопка $\boldsymbol{f_x}$).

В следующий столбец таблицы с заголовком $E_р$ следует ввести формулу для расчета равновесного потенциала (3.1), используя в качестве аргументов ячейки, содержащие соответствующие величины.

При вводе формулы для расчета равновесного потенциала необходимо использовать абсолютные ссылки на клетки, в которых внесены постоянные величины (величины, записанные выше расчетной таблицы). Первая строка таблицы должна иметь вид:

№ п/п	*c*, моль/кг	*f*	ln *a*	$E_р$, В
1	0,1	0,731	–2,616	0,732

На следующем шаге необходимо осуществить расчет равновесного потенциала при всех концентрациях. Для этого надо воспользоваться операцией копирования: выделить ячейки, содержащие расчет логарифма активности и равновесного потенциала, затем установить курсор в правый нижний угол. При появлении вместо курсора жирного знака плюс + надо растянуть выделенную область вниз до последней строки таблицы. Эту же операцию можно провести, используя кнопки **Копировать**, а затем **Вставить**. В результате копирования таблица будет полностью заполнена результатами расчета.

После завершения расчетов таблицу можно обрисовать, отдельные колонки покрасить разными цветами и т. д. Все эти операции выполняются с помощью стандартного редактирования Microsoft Office.

К любой ячейке можно создать всплывающее примечание. Для этого необходимо ячейку сделать активной, затем щелкнуть правой кнопкой мыши, и в появившемся меню выбрать **Добавить примечание**. В открывшемся окне набрать текст. Произвести изменения в примечании и указать способ его отображения можно после вторичного обращения к меню. Выбрать в меню **Изменить примечание** или **Отобразить примечание**.

При заполнении таблиц, занимающих большое количество строк, удобно сохранять на экране «головку» таблицы. Для этого следует сделать активной ячейку в строке после «головки» таблицы, войти во вкладку **Вид**, в группе инструментов **Окно** выделить пункт **Закрепить области**.

Выполните указанные действия и с помощью полосы прокрутки поднимите строки таблицы вверх. Вы увидите, что «головка» таблицы остается на месте и данные в любой строке можно соотнести с их положением в таблице. Затем следует вернуться в меню **Окно** и снять **Закрепление области**.

И н д и в и д у а л ь н ы е   з а д а н и я

1. Построить таблицу решений гиперболических функций sh x, arcsh x, th x для x от –3 до +3 через 0.1. Использовать операцию закрепления областей, перемещения частей таблицы для размещения результатов на одной странице.

2. Построить таблицу значений y при заданных значениях аргумента x, используя заданные константы (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3.2

Индивидуальные задания

№ п/п	Формула	Константы		Интервал x	Величина шага по x
		a	b		
1	$y = a + bx$	2	3	1 … 9	1
2	$y = a + bx^2$	2	0,5	0,2 … 2	0,2
3	$y = a + x^b$	15	–3	–2 … 8	1
4	$y = a + be^x$	7	2	–0,5 … 0,5	0,1
5	$y = a + b^x$	5	7	–1,5 … 1,5	0,3
6	$y = a - bx$	12	0,5	–5 … 5	1
7	$y = a + bx - ax^2$	28	7	–1,5 … 1,5	0,3
8	$y = abx$	17	0,8	1 … 15	1
9	$y = a - bx^2$	39	18	1 … 7	0,5
10	$y = a - b^x$	102	5	1 … 5	0,5

3.2. Построение графиков зависимостей

ППП Excel позволяет представить данные в форме различных диаграмм и графиков. В научных и инженерных расчетах часто необходимо представить результаты в виде зависимостей одного параметра от другого. Для этого используют тип диаграммы **Точечная** – это графики в декартовых координатах на плоскости. Для построения графика необходимо перейти в меню **Вставка** и щелкнуть левой кнопкой мыши по пиктограмме **Точечная**. После этого появится несколько вариантов графиков. Обычно выбирают вариант, соответствующий соединению точек на графике плавной кривой.

После добавления диаграммы нужного типа щелкнуть по ней правой кнопкой мыши и перейти в команду **Выбрать данные**.

Затем в появившемся окне кликнуть на кнопку **Добавить**. Появляется окно с тремя строками с кнопками. В окне **Имя ряда** следует записать название кривой (ряда), например, $E_р$. Для ввода данных нужно щелкнуть по кнопке окна **Значения *x*** и с помощью указателя мыши выделить блок ячеек, содержащих независимую переменную, например, значения $\lg a$. После повторного щелчка по кнопке вернемся в предыдущее окно. Аналогично ввести значения переменной y (рассчитанные значения равновесного потенциала). Затем щелкнуть по кнопке **ОК**. Для ввода названия осей, а также добавления других подписей, в случае необходимости, переходим в меню **Работа с диаграммами → Макет** и нажимаем пиктограмму с подписью **Названия осей**, выбираем ось и способ расположения надписи.

Для перемещения и изменения размеров диаграммы ее необходимо выделить. Если поместить курсор мыши на область диаграммы и один раз щелкнуть левой кнопкой, то на границах области диаграммы появятся едва заметные стрелки, потянув за которые можно изменить размер.

Чтобы переместить диаграмму, необходимо в области диаграммы щелкнуть левой кнопкой мыши и, не отпуская ее, произвести перемещение.

Для того чтобы изменить размер области диаграммы, необходимо установить курсор мыши в один из углов рамки или центр какой-либо стороны (курсор при этом примет вид двусторонней стрелки), нажать левую кнопку мыши и, не отпуская ее, переместить границу области диаграммы.

Для редактирования области построения диаграммы, названия диаграммы, ее осей и т. д. необходимо выделить выбранный объект, щелкнув по нему один раз левой кнопкой мыши. Не перемещая курсор мыши с выделенного объекта, щелкнуть правой кнопкой, после чего появляется ниспадающее меню редактирования. В зависимости от цели редактирования выделить нужный пункт и щелкнуть левой кнопкой мыши. После этого провести редактирование, воспользовавшись соответствующей закладкой. Например, первый пункт любого меню (формат области построения, формат заголовка диаграммы и т. д.) позволяет изменить размер и тип шрифта, цвет и толщину линий, заливку и т. д. После установки новых параметров необходимо щелкнуть по кнопке **ОК**. Объекты внутри области диаграммы можно перемещать и изменять их размеры.

Excel позволяет аппроксимировать данные с помощью различных функций (линий тренда): линейная, экспоненциальная, логарифмическая, полиномиальная и т. д. Для того чтобы получить одну из них, необходимо на графике с помощью левой кнопки выделить ряд и, не убирая курсора, щелкнуть правой кнопкой мыши. В открывшемся меню выбрать **Добавить линию тренда**. Далее следует найти подходящую аппроксимирующую зависимость на закладке **Тип** и, если необходимо, поставить флажки **Показывать уравнение на диаграмме** и **Поместить на диаграмме величину достоверности аппроксимации** (закладка **Параметры**). В этом случае на поле графика появятся уравнения сглаживающей кривой и коэффициент детерминации, который показывает, какую долю разброса относительно среднего удалось описать с помощью принятой зависимости.

Чтобы внести изменения или дополнить наборы данных и названия **Легенды**, необходимо войти в пункт меню **Выбрать данные**, **Ряд**.

Чтобы назвать или внести изменения в название всего графика и осей, добавить легенду (если ее не было), необходимо войти в меню **Работа с диаграммами**.

П р и м е р ы

1. Построить график зависимости равновесного потенциала серебра от логарифма активности его ионов в растворе ($E_р$ от ln a).

Расчет таблицы значений отписан в разд. 3.1.

Для построения графика зависимости на свободном поле необходимо установить курсор и вывести на экран заготовку графика с помощью пиктограммы **Вставить** и **Точечная** (тип диаграммы). При выборе данных в качестве независимой переменной x использовать значения, расположенные в колонке lg a, а в качестве y – значения равновесного потенциала. Ввести названия осей ln a и $E_р$. График будет иметь вид, представленный на рис. 3.1.

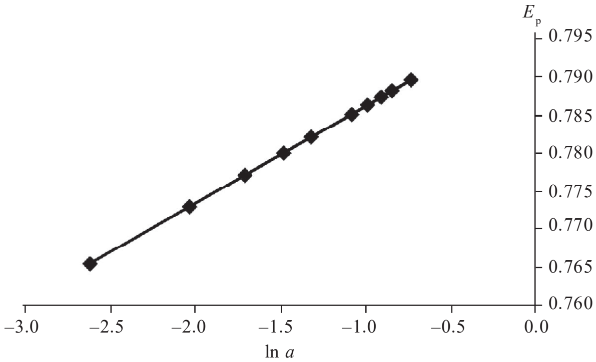


Рис. 3.1. Зависимость равновесного потенциала
от логарифма активности

2. Построить на одном графике две зависимости:

$$y_1 = 2 + 3x \quad x = (0, 1 \dots 10)$$

$$y_2 = 0{,}2\sin x \quad x = (0, 1 \dots 10).$$

Построить таблицу значений для обеих функций, как описано в разд. 3.1. В соответствии с предыдущим примером открыть окно диаграмм и построить первый ряд $y_1 = 2 + 3x$. Затем, щелкнув по кнопке **Добавить** в закладке **Ряд**, ввести данные для второй функции $y_2 = 0{,}2\sin x$. При этом надо заново указать независимую переменную, название ряда и зависимую переменную. Если на этом закончить построение графиков, то они будут неудобны для просмотра.

Чтобы изменить масштаб построения для второй функции, необходимо щелкнуть по графику кривой и выделить нужный ряд. Не перемещая курсор мыши с выделенного объекта, щелкнуть правой кнопкой. В появившемся меню выбрать пункт **Формат ряда данных** и щелкнуть по закладке **Ось**. Установить точку на пункте **По вспомогательной оси** и щелкнуть по кнопке **ОК**. Для того чтобы подписать вторую ось, необходимо перейти в меню **Работа с диаграммами**, при нажатии пиктограммы с подписью **Названия осей** будет доступен пункт **Название вспомогательной оси**.

3. Построить график экспериментальной зависимости напряжения на ванне рафинирования меди (U) от времени электролиза (t).

Ввести значения напряжения (*U*) и время электролиза (*t*) (табл. 3.3) в две колонки, а затем построить зависимость *U*(*t*), используя тип диаграммы **Точечная**.

Т а б л и ц а 3.3

Изменение напряжения на ванне от времени

U, В	*t*, сутки	*U*, В	*t*, сутки
0.260	1	0.276	8
0.265	2	0.279	9
0.264	3	0.284	10
0.265	4	0.281	11
0.269	5	0.285	12
–	6	0.286	13
–	7	0.282	14

Измерения напряжения через 6 и 7 суток отсутствуют, поэтому в этих ячейках ничего не должно быть. Если диапазоны *x* и *y* выделить так, как это делалось ранее, то на линии графика будет разрыв. Чтобы разрыва не было, необходимо произвести выделение отдельных блоков. Для этого вначале следует выделить значения *x* с 1 по 5. Затем отпустить левую кнопку мыши, нажать клавишу Ctrl и, удерживая ее, выделить с помощью мыши значения *x* с 8 по 14 (промежуток 6 и 7 остается невыделенным). Точно так же поступить с переменной *y*.

И н д и в и д у а л ь н ы е з а д а н и я

Построить график зависимости *y*(*x*) в заданном интервале значений *x* (подобрать шаг изменения *x*), аппроксимировать данные с помощью линии тренда, указать название графика и надписи осей (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Индивидуальные задания

№ п/п	Вид зависимости	Тип линии тренда	Интервал значений x	Примечание
1	$y = \sin x$	Полином 2 ст	0–3	Показать сетку на графике
2	$y = \cos x$	Полином 3 ст	0–5	Убрать график, оставить линию тренда
3	$y_1 = 2x \sin x$; $y_2 = 0{,}2\cos x$	–	0–5	Использовать две оси для y
4	$y_1 = 2 + 3x$; $y_2 = 2 \cdot 3^x$	–	2–12	Использовать две оси для y
5	$y_1 = \mathrm{sh}\, x$; $y_2 = \mathrm{ch}\, x$	Экспоненциальная	0–2	Использовать две оси для y
6	$y = \cos x + 0{,}1\sin 4x$	Полином 3 ст	0–6	Показать сетку на графике
7	$y = \mathrm{sh}\, x$	Экспоненциальная	0–2	Показать сетку на графике
8	$y = \mathrm{ch}\, x$	Экспоненциальная	0–2	Показать сетку на графике

3.3. Расчет нестационарной модели материального баланса электролизера для рафинирования меди

Для моделирования процессов, происходящих в электрохимическом аппарате (электролизере или гальванической ванне), используют идеальную модель, которую называют зоной идеального смешения (ЗИС). ЗИС – это система с сосредоточенными параметрами, т. е. система, в которой любые изменения состояния вещества в любой локальной зоне мгновенно распространяются на весь объем. Уравнения модели не содержат пространственных координат. Нестационарная модель материального баланса ЗИС может быть описана системой уравнений [5, с. 31–32]:

$$\frac{d\left(V\rho x_i\right)}{dt} = \vartheta'\rho' x_i' - \vartheta\rho x_i + Q_{i\ \text{см}\ \Sigma}, \tag{3.2}$$

$$\frac{d\left(V\rho\right)}{dt} = \vartheta'\rho' - \vartheta\rho + \sum_{i=1}^{k} Q_{i\ \text{см}\ \Sigma}, \tag{3.3}$$

$$\rho = \frac{1000}{1 - \sum\limits_{i \neq H_2O} b_i x_i}, \tag{3.4}$$

где x_i, ρ, ϑ – состав, плотность электролита в ванне рафинирования и скорость потока электролита на выходе;

x_i', ρ′, ϑ' – состав, плотность и скорость электролита во входящем потоке;

$Q_{i\ \text{см}\Sigma}$ – суммарная интенсивность источников *i*-го компонента в зоне идеального смешения.

Система уравнений (3.2–3.4) позволяет рассчитать изменение концентрации компонентов в ЗИС во времени при заданных параметрах входящего потока. Систему уравнений (3.2–3.4) решают методом численного интегрирования по шагам времени:

$$x_i^n = x_i^{n-1} + dx_i^{n-1}, \tag{3.5}$$

$$t^n = t^{n-1} + dt, \tag{3.6}$$

где n – номер шага;

dt – интервал времени, соответствующий шагу расчета.

Расчет нестационарных моделей, предполагающих численное интегрирование, удобно проводить с помощью ППП Excel. Рассмотрим построение такой модели на примере материального баланса ванны для рафинирования меди.

Постановка задачи. На основе нестационарной модели материального баланса ванны рафинирования меди рассчитать изменение концентраций отдельных компонентов электролита в процессе электролиза. Результаты расчетов представить в виде таблицы и графиков.

Наличие непрерывной циркуляции в ванне рафинирования меди позволяет принять постоянным объем электролита в ванне (V = const). Изменение плотности электролита за небольшой интервал времени ($dt \to 0$) невелико, поэтому $d\rho/dt \to 0$. Это позволяет существенно упростить систему уравнений (3.2–3.6) и представить ее в виде:

$$\rho = \frac{1000}{1 - 0{,}98\left(x_{\mathrm{CuSO_4}} + x_{\mathrm{NiSO_4}}\right) - 0{,}62 x_{\mathrm{H_2SO_4}}}, \tag{3.7}$$

$$\vartheta = \frac{\vartheta'\rho' + \sum_{i=1}^{k} Q_{i\ \text{см}\ \Sigma}}{\rho}, \tag{3.8}$$

$$dx_i = \frac{1}{V\rho}\left(\vartheta\rho' x_i' - \vartheta\rho x_i + Q_{i\ \text{см}\ \Sigma}\right) dt, \tag{3.9}$$

$$x_i^n = x_i^{n-1} + dx_i^{n-1}, \tag{3.10}$$

$$t^n = t^{n-1} + dt. \tag{3.11}$$

В состав электролита входят $CuSO_4$, $NiSO_4$, H_2SO_4 и H_2O, т. е. 4 компонента ($k = 4$).

Для решения системы уравнений материального баланса необходимо задать начальные условия: состав электролита (x_i^0) в момент времени $t = 0$. В соответствии с начальными условиями рассчитывают плотность электролита в ванне (3.7), скорость на выходе (3.8) и изменение концентраций всех компонентов (3.9) через заданный интервал времени dt. После этого находят значения концентраций к началу второго шага расчета (3.10) и время (3.11), которые затем используют в качестве начальных значений для второго шага расчета.

Исходные данные

Объем электролита в ванне рафинирования меди составляет $V = 3{,}579$ м³.

Скорость входящего потока (поток циркуляции) $\vartheta' = 3{,}33 \cdot 10^{-4}$ м³/с.

Состав входящего потока (c_i'): 100 кг/м³ $CuSO_4$ и 190 кг/м³ H_2SO_4 и его плотность $\rho' = 1215{,}8$ кг/м³.

Начальные условия – состав электролита в ванне в момент времени $t = 0$: $c^0_{CuSO_4} = 100$ кг/м³, $c^0_{H_2SO_4} = 190$ кг/м³, $c^0_{NiSO_4} = 30$ кг/м³ и плотность $\rho^0 = 1245{,}2$ кг/м³.

П р е д в а р и т е л ь н ы е   р а с ч е т ы

В уравнениях модели используются безразмерные концентрации (массовые доли компонентов), поэтому необходимо провести расчет x'_i и x^0_i по формуле:

$$x_i = \frac{c_i}{\rho}. \tag{3.12}$$

Концентрация $NiSO_4$ во входящем потоке равна нулю.

Для того чтобы рассчитать значения суммарных интенсивностей источников каждого компонента в ЗИС, необходимо рассмотреть реакции, происходящие в ванне, а также учесть испарение воды с зеркала электролита.

Рассмотрим реакции, которые приводят к изменению концентрации компонентов в электролите.

Под действием тока на аноде происходят реакции растворения меди и никеля:

$$Cu - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{+2}, \tag{3.13}$$

$$Ni - 2\bar{e} \rightarrow Ni^{+2}. \tag{3.14}$$

Кроме того, под действием кислорода, растворенного в электролите, происходит химическое растворение меди на аноде:

$$Cu + 0{,}5O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{+2} + H_2O. \tag{3.15}$$

На катоде ионы меди восстанавливаются:

$$Cu^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Cu. \tag{3.16}$$

Из анализа процессов следует, что в процессе электролиза в ванне будет постоянно меняться состав электролита и появится четвертый компонент – $NiSO_4$. Интенсивности источников по отдельным компонентам, рассчитанные с учетом всех процессов, происходящих в ванне, равны, кг/с:

$$Q_{CuSO_4\,\text{см}\,\Sigma} = 0{,}376 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/с};\quad Q_{H_2SO_4\,\text{см}\,\Sigma} = -2{,}6 \cdot 10^{-4}\ \text{кг/с};$$

$$Q_{H_2O\,\text{см}\,\Sigma} = -3{,}48 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/с}.$$

Скорость накопления ионов никеля зависит от их концентрации и плотности раствора:

$$Q_{\mathrm{NiSO_4\ см\ \Sigma}} = 4{,}81 \cdot 10^{-5} - 0{,}23 \cdot 10^{-7} x_{\mathrm{NiSO_4}} \rho. \qquad (3.17)$$

П о р я д о к   п р о в е д е н и я   р а с ч е т о в

Напишите название работы: «Расчет нестационарного материального баланса ванны электролитического рафинирования меди».

Прежде чем приступить к составлению расчетной таблицы по уравнениям (3.7–3.11), введите исходные данные: объем электролита, скорость входящего потока, концентрации и плотность входящего потока, суммарные интенсивности источников для $CuSO_4$, H_2SO_4 и H_2O. Проведите расчет безразмерных концентраций компонентов во входящем потоке (3.10) и начальных условий. Задайте интервал времени $dt = 900$ с.

Основную таблицу расчетов назовите «Изменение концентрации основных компонентов электролита в процессе электролиза». Далее переходите к составлению самой таблицы. Количество колонок должно быть равно числу уравнений в системе (3.7–3.11) плюс уравнение для расчета интенсивности источников для $NiSO_4$ (3.17), так как эта величина зависит от концентрации $NiSO_4$ в электролите. Названия колонок таблицы с учетом всех компонентов представлены ниже:

$$x_{\mathrm{CuSO_4}};\ x_{\mathrm{H_2SO_4}};\ x_{\mathrm{NiSO_4}};\ x_{\mathrm{H_2O}};\ t;\ \rho;\ \vartheta;\ Q_{\mathrm{NiSO_4}};$$
$$dx_{\mathrm{CuSO_4}};\ dx_{\mathrm{H_2SO_4}};\ dx_{\mathrm{NiSO_4}};\ dx_{\mathrm{H_2O}}.$$

В строке, расположенной ниже строки с названиями колонок, в соответствующих столбцах введите начальные условия (значения безразмерных концентраций всех компонентов и времени $t = 0$). Затем последовательно проведите расчет плотности электролита (3.7), скорости электролита на выходе (3.8), интенсивности источников для $NiSO_4$ (3.17) и изменения безразмерных концентраций каждого из компонентов (3.9). Первая строка соответствует первому шагу расчета. Необходимо помнить, что при записи формул ссылки на постоянные величины (исходные данные и результаты предварительных расчетов) должны быть оформлены с абсолютной адресацией, т. е. по образцу A5.

Во второй строке под начальными условиями для x_{CuSO_4}; $x_{H_2SO_4}$; x_{NiSO_4}; x_{H_2O} проведите расчет безразмерных концентраций на втором шаге. Для этого к значению концентрации компонента из первой строки прибавьте dx_i (3.10), рассчитанное на первом шаге. Аналогично рассчитайте время t (3.11).

Ячейки первой строки, содержащие формулы для расчета ρ, ϑ, Q_{NiSO_4}, dx_{CuSO_4}, $dx_{H_2SO_4}$, dx_{NiSO_4}, dx_{H_2O}, скопируйте во вторую строку.

После этого можно проводить численное интегрирование по шагам. Для этого необходимо выделить все ячейки второй строки и установить курсор в правый нижний угол выделенного диапазона. При появлении черного крестика (жирного знака плюс) нажать левую кнопку мыши и, не отпуская ее, растянуть диапазон клеток вниз на 20 строк. Добавьте 3 колонки в таблице и проведите расчет изменения весовых концентраций компонентов ($c_i = x_i \cdot \rho$) во времени.

Оформите расчетную таблицу: прочертите линии, выделите цветом названия колонок, введите примечания, поясняющие нахождение начальных условий или какие-либо особенности расчета.

Постройте графики зависимостей весовых концентраций компонентов (кроме воды) от времени, причем график для $NiSO_4$ должен быть построен с использованием второй оси Y.

Индивидуальные задания

Используя построенную модель материального баланса ванны рафинирования меди, оценить влияние различных параметров на изменение состава электролита во времени (табл. 3.5).

3.4. Расчет стационарной модели материального баланса электролизера для рафинирования меди

Стационарная модель ЗИС предполагает, что изменения параметров системы во времени незначительны. Полная система уравнений стационарного материального баланса имеет следующий вид:

$$\vartheta'\rho' x_i' - \vartheta\rho x_i + Q_{i\ \text{см}\ \Sigma} = 0, \qquad (3.18)$$

Т а б л и ц а 3.5

Индивидуальные задания

№ п/п	Параметр	Значение параметра
1	Скорость входящего потока	20 и 30 л/мин
2	Состав входящего потока	– 100 г/л $CuSO_4$ и 190 г/л H_2SO_4; – 100 г/л $CuSO_4$, 190 г/л H_2SO_4 и 25 г/л $NiSO_4$
3	Предусмотреть растворение железа на аноде	$Q_{FeSO_4\,см\,\Sigma} = 0$; $Q_{FeSO_4\,см\,\Sigma} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ кг/с
4	Интенсивность испарения и расхода воды	$Q_{H_2O\,см\,\Sigma} = -2{,}84 \cdot 10^{-3}$ кг/с; $Q_{H_2O\,см\,\Sigma} = -3{,}48 \cdot 10^{-3}$ кг/с
5	Интенсивность расхода H_2SO_4	$Q_{H_2SO_4\,см\,\Sigma} = -2{,}6 \cdot 10^{-4}$ кг/с; $Q_{H_2SO_4\,см\,\Sigma} = -1{,}6 \cdot 10^{-4}$ кг/с
6	Интенсивность накопления $CuSO_4$	$Q_{Cu_2SO_4\,см\,\Sigma} = 0{,}376 \cdot 10^{-3}$ кг/с; $Q_{Cu_2SO_4\,см\,\Sigma} = 0{,}326 \cdot 10^{-3}$ кг/с
7	Предусмотреть растворение мышьяка на аноде	$Q_{As_2(SO_4)_3\,см\,\Sigma} = 0$; $Q_{As_2(SO_4)_3\,см\,\Sigma} = 0{,}8 \cdot 10^{-5}$ кг/с
8	Предусмотреть наличие двух входящих потоков	– 20 л/мин (100 г/л $CuSO_4$ и 190 г/л H_2SO_4); – 10 л/мин (80 г/л $CuSO_4$ и 180 г/л H_2SO_4)

$$\vartheta'\rho' - \vartheta\rho + \sum_{i=1}^{k} Q_{i\,см\,\Sigma} = 0, \tag{3.19}$$

$$\rho' = \frac{1000}{1 - 0{,}98\left(x'_{CuSO_4} + x'_{NiSO_4}\right) - 0{,}62x'_{H_2SO_4}}. \tag{3.20}$$

В электролизере на электродах происходят реакции (3.13–3.16), приводящие к изменению концентрации компонентов. При этом состав электролита в ванне (x_i, ρ) должен поддерживаться постоянным, соответствующим технологическому регламенту. При наличии в электролизере непрерывной циркуляции с помощью стационарной модели можно рассчитать состав входящего потока (x'_i, ρ') и скорость выходящего потока (ϑ), при которых концентрация компонентов в ванне не будет изменяться. Остальные величины должны быть известны.

Постановка задачи

Составить стационарную математическую модель материального баланса ванны рафинирования меди. Рассчитать: электролит какого состава (x'_i) надо подавать в ванну и с какой скоростью отводить раствор (ϑ), чтобы поддерживать в процессе электролиза в ванне постоянную концентрацию компонентов (x_i = const). Результаты расчетов представить в виде таблицы.

Из уравнения (3.19) можно выразить ($\vartheta\rho$):

$$\vartheta\rho = \vartheta'\rho' + \sum_i Q_{i\,\text{см}\,\Sigma}. \qquad (3.21)$$

После подстановки уравнения (3.21) в (3.18) получим выражения для расчета концентраций компонентов во входящем потоке:

$$x'_{\text{CuSO}_4} = \frac{\left(\vartheta'\rho' + \sum_i Q_{i\,\text{см}\,\Sigma}\right) x_{\text{CuSO}_4} - Q_{\text{CuSO}_4}}{\vartheta'\rho'}, \qquad (3.22)$$

$$x'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\left(\vartheta'\rho' + \sum_i Q_{i\,\text{см}\,\Sigma}\right) x_{\text{H}_2\text{SO}_4} - Q_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\vartheta'\rho'}, \qquad (3.23)$$

$$x'_{\text{NiSO}_4} = \frac{\left(\vartheta'\rho' + \sum_i Q_{i\,\text{см}\,\Sigma}\right) x_{\text{NiSO}_4} - Q_{\text{NiSO}_4}}{\vartheta'\rho'}, \qquad (3.24)$$

$$x'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\left(\vartheta'\rho' + \sum_i Q_{i\,\text{см}\,\Sigma}\right) x_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{H}_2\text{O}}}{\vartheta'\rho'}. \qquad (3.25)$$

Из уравнений (3.20, 3.22–3.25) можно найти безразмерные концентрации компонентов входящего потока (x'_i) и его плотность (ρ'), но для этого необходимо решить алгебраическую систему уравнений. Для этого в ППП Excel предусмотрена команда **Поиск решения**. Затем по уравнению (3.21) можно определить скорость выходящего потока.

Исходные данные и предварительные расчеты

Объем электролита в ванне рафинирования меди составляет $V = 3{,}579$ м^3.

Скорость входящего потока $\vartheta' = 3{,}33 \cdot 10^{-4}$ м^3/с.

Состав электролита в ванне (c_i): 100 кг/м^3 $CuSO_4$, 44,8 кг/м^3 $NiSO_4$ и 190 кг/м^3 H_2SO_4.

Плотность электролита рассчитывается по формуле:

$$\rho = 1000 + 0{,}98(x_{CuSO_4} + x_{NiSO_4}) + 0{,}62x_{H_2SO_4}.$$

При 20 °С плотность равна $\rho = 1259{,}7$ кг/м^3.

В соответствии с реакциями, происходящими в ванне на электродах, и с учетом испарения воды суммарные интенсивности источников по всем компонентам равны, кг/с:

$$Q_{CuSO_4\,\text{см}\,\Sigma} = 0{,}376 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/с};\ \ Q_{NiSO_4\,\text{см}\,\Sigma} = 4{,}81 \cdot 10^{-5}\ \text{кг/с};$$
$$Q_{H_2SO_4\,\text{см}\,\Sigma} = -2{,}6 \cdot 10^{-4}\ \text{кг/с};\ \ Q_{H_2O\,\text{см}\,\Sigma} = -3{,}48 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/с}.$$

Безразмерные концентрации (массовые доли) компонентов электролита в ванне необходимо рассчитать по уравнению (3.12).

Рекомендации по проведению расчетов

Напишите название работы: «Расчет стационарного материального баланса ванны электролитического рафинирования меди».

В виде небольшой таблицы оформите исходные данные для расчета (весовые концентрации компонентов в ванне, плотность электролита, скорость электролита на входе, интенсивности источников всех компонентов). Проведите расчет безразмерных концентраций компонентов во входящем потоке (3.12). Рассчитайте сумму интенсивностей источников всех компонентов.

Решение системы уравнений возможно как в пакете Excel, так и в программе MathCad.

I. В пакете Excel систему уравнений (3.20, 3.22–3.25) можно решить с помощью метода оптимизации. Суть этого метода заключается в следующем: задаются произвольные значения отыскиваемых величин, т. е. безразмерных концентраций компонентов и плотности раствора на входе ($x'_{iз}$ и $\rho'_з$), затем эти же величины ($x'_{iр}$ и $\rho'_р$) рассчитывают по уравнениям (3.20, 3.22–3.25). Заданные и рассчитанные величины сравниваются до тех пор, пока их разница не будет равна нулю. Для минимизации этих разностей задают целевую функцию (Ф) как сумму квадратов отклонений заданных значений от расчетных:

$$\Phi = \left(\rho'_з - \rho'_р\right)^2 + \sum_i \left(x'_{i,з} - x'_{i,р}\right)^2 W_i, \qquad (3.26)$$

где W_i – коэффициенты, учитывающие вклад переменных в целевую функцию. Для $CuSO_4$ и $NiSO_4$ составляют W_i = 10 000, для серной кислоты и воды W_i = 1000, а для плотности W_i = 1.

Прежде чем приступить к решению оптимизационной задачи, необходимо выполнить следующие расчеты. Порядок выполнения расчетов (в строку или в столбик) может быть любой. Обязательно сверху или сбоку укажите, что за величина введена или рассчитывается в ячейке. Первоначально задайте произвольные значения для безразмерных концентраций компонентов на входе, например:

$$x'_{CuSO_4,\,з} = 0;\ x'_{NiSO_4,\,з} = 0;\ x'_{H_2SO_4,\,з} = 0;\ x'_{H_2O,\,з} = 1. \qquad (3.27)$$

В отдельной ячейке посчитайте сумму заданных безразмерных концентраций, она должна быть равна 1. Определите плотность электролита на входе в ванну ($\rho'_з$) по уравнению (3.20). Затем по уравнениям (3.22–3.25) найдите расчетные концентрации всех компонентов ($x'_{i,\,р}$) и для рассчитанного состава определите плотность ($\rho'_р$) по уравнению (3.20). После этого в следующую ячейку введите уравнение для расчета целевой функции (3.26).

Для того чтобы осуществить процедуру оптимизации, войдите в пункт основного меню **Данные**, выделите команду **Поиск решения** и войдите в него. В открывшемся окне в строке **Оптимизировать целевую ячейку** необходимо указать адрес ячейки, в которой была рассчитана целевая функция. Ниже этой строки поставить флажок около условия **Значение 0**. В следующей строке **Изменяя ячейки** указать ячейки, в которые внесены цифры (но не формулы) заданных произвольных значений концентраций компонентов на входе (3.27). Кроме этого, необходимо ввести ограничения. Для этого щелкните по кнопке **Добавить**. Появится окно, в котором указывается ячейка со значением любой заданной концентрации ($x'_{i,з}$), затем в списке выбирается знак >=, и в последней строке ставится число 0. После этого нужно щелкнуть по кнопке **Добавить** и ввести следующее ограничение. Всего следует ввести пять ограничений, которые означают, что концентрации компонентов больше или равны нулю, $x'_{i,з} \geq 0$, а сумма безразмерных концентраций равна единице: $\sum_i x'_{i,з} = 1$. Когда все условия заданы, щелкните по кнопке **Найти решение**.

Если расчет проведен верно, то заданные и рассчитанные значения концентраций во входящем потоке должны стать одинаковыми, а в ячейке с целевой функцией должно стоять число, близкое к нулю. Проведите расчет весовых концентраций компонентов во входящем потоке c'_i и скорости выходящего потока (3.21).

Объясните полученные результаты и напишите вывод.

II. Решите систему уравнений (3.20, 3.22–3.25) и определите состав входящего потока (x'_i, ρ') и скорость выходящего потока ϑ (3.21) при помощи пакета MathCad. Сравните результаты расчетов, полученные с помощью разных пакетов.

3.5. Статистический анализ экспериментальных данных

В Excel имеются достаточно мощные средства для математико-статистического анализа данных. На конкретных примерах рассмотрим некоторые наиболее употребительные способы обработки данных.

Расчет среднего по выборке

С помощью стандартной функции **СРЗНАЧ( )** можно рассчитать среднее арифметическое из указанного в качестве аргумента массива чисел. Расчет осуществляется по формуле:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1} X_i}{n},$$

где X_i – i-й элемент массива;

$\overline{X}$ – среднее значение;

n – количество чисел в массиве.

П р и м е р 1

Запишем три столбца. В первом столбце запишем подряд числа 1, 2, 3; в следующем столбце: 1, пробел, 2, 3; в последнем столбце: 1, 0, 2, 3. Сделаем активной одну из ячеек под первым столбцом. Обратимся к пиктограмме **Функции** и в разделе **Статистические** выберем функцию **СРЗНАЧ( )**. В качестве аргумента укажем массив чисел в первом столбце. После выполнения всех операций в ячейке окажется среднее значение 2. Далее надлежит скопировать использованную функцию под остальные два столбца и указать в каждом в качестве аргументов массивы, содержащие по четыре ячейки. В случае с пробелом среднее по-прежнему будет 2, а при включении значения 0 среднее будет 1,5. Таким образом, можно подсчитывать среднее по массивам, в которых не все ячейки содержат числа.

Расчет выборочной дисперсии

Осуществляется с помощью функции **ДИСП.В( )**, в качестве аргумента используется массив чисел.

Расчет проводится по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(X_i - \overline{X} \right)^2}{n-1},$$

где S^2 – выборочная дисперсия.

Обратите внимание, что знаменатель при расчете выборочной дисперсии – число степеней свободы – равен n – 1. В Excel, кроме указанной функции, есть и **ДИСП.Г( )**, которая рассчитывает дисперсию генеральной совокупности. **При малом объеме выборки они существенно отличаются, и пользоваться надо именно выборочной дисперсией.**

Расчет выборочного стандартного среднеквадратичного отклонения

Расчет проводится с помощью функции **СТАНДОТКЛОН.В( )** по формуле $S = \sqrt{S^2}$. Поэтому можно не пользоваться этой функцией, если вычислена дисперсия.

Оценка вероятного интервала попадания случайной величины при многократных измерениях

Для оценки величины интервала при заданном уровне значимости используют распределение Стьюдента. Оценка определяется по формуле

$$X = \overline{X} \pm t\,(\beta, n-1) \cdot S,$$

где $t(\beta,\ n-1)$ – коэффициент Стьюдента, который может быть вычислен с помощью функции **СТЬЮДЕНТ.ОБР.2Х( )**. В качестве аргументов вводятся уровень значимости (обычно 0,05) и число степеней свободы, равное объему выборки n – 1. Указанные величины могут быть введены непосредственно в виде чисел или адресов ячеек, которые содержат данные.

Оценка истинного значения измеряемой случайной величины по выборке из генеральной совокупности

Истинное значение оценивается как интервал относительно выборочного среднего, в котором с наперед заданной вероятностью будет находиться математическое ожидание случайной величины. Расчет выполняется по формуле:

$$M(X) = \overline{X} \pm t(\beta, n-1)\frac{S}{\sqrt{n}}\,.$$

Здесь среднеквадратичная ошибка среднего определяется как $\frac{S}{\sqrt{n}}$, т. е. в $\sqrt{n}$ раз меньше, чем выборочное стандартное отклонение.

П р и м е р 2

В предположении, что напряжение на ванне является случайной величиной, вычислить среднее значение напряжения на ванне ($U_{ср}$) за 14 суток (табл. 3.3); выборочную дисперсию (S^2) и среднеквадратичное отклонение S, интервал попадания очередного измерения с уровнем значимости β = 5 % и интервал, в котором должно находиться математическое ожидание с β = 0,05.

При этом должны получиться ответы:

$U_{ср}$ = 0,275 В; S^2 = 0,0081; S = 0,009;

интервал среднего значения 0,275 ± 0,0197;

интервал матожидания 0,275 ± 0,0057.

Для оценки доверительного интервала истинного значения в Excel имеется функция **ДОВЕРИТ.НОРМ (β, *S*, *n*)**. Пользоваться этой функцией следует в том случае, когда S представляет собой среднеквадратичное отклонение генеральной совокупности. Если, как это обычно бывает, среднеквадратичное отклонение определено по небольшой выборке, то ошибка окажется довольно большой. В примере ошибка составит около 10 %.

Расчет коэффициентов парной корреляции

Коэффициенты парной корреляции указывают на степень тесноты линейной связи между двумя переменными. Обычно к корреляционному анализу прибегают в одном из двух случаев: чтобы либо выделить, либо исключить коррелирующие параметры. Для того чтобы найти коэффициенты парной корреляции, необходимо зайти последовательно в меню **Данные → Анализ данных → Корреляция**. В открывшемся окне указать диапазон данных и ячейку для вывода результатов расчета.

П р и м е р 3

Для значений y, x_1 и x_2, представленных в табл. 3.6, найти коэффициенты парной корреляции.

Т а б л и ц а 3.6

Данные для расчета коэффициентов парной корреляции

Значения параметров		
y	x_1	x_2
1	0,87	1,65
2	1	1,48
3	1,27	1,5
4	1,39	1,39
5	1,45	1,32
6	1,37	1,27
7	1,29	1,3
8	1,25	0,98
9	1,46	0,76
10	1,6	0,69
11	1,48	0,8
12	1,56	0,6

Введите данные в соседние столбцы. Для наглядности постройте график, где в качестве независимой переменной используйте y. Затем войдите в меню **Данные → Анализ данных → Корреляция**. В открывшемся окне укажите диапазон ячеек, в которые внесены данные, и ячейку для вывода результатов расчета. Матрица коэффициентов корреляции симметрическая, поэтому выводится только ее нижняя часть (табл. 3.7).

Т а б л и ц а 3.7

Вывод на экран результатов корреляционного анализа

	Столбец 1	Столбец 2	Столбец 3
Столбец 1	1		
Столбец 2	0.807853	1	
Столбец 3	–0.9635	–0.77738	1

Проверьте значимость полученных коэффициентов парной корреляции. Для этого рассчитайте значения критерия Стьюдента:

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}},$$

где r – коэффициент корреляции между переменными y, x_1 и x_2;

n – объем выборки;

$(n – 2)$ – число степеней свободы.

Найдите табличное значение $t(\beta, (n – 2))$, используя функцию **СТЬЮДЕНТ.ОБР.2Х()** и полагая $\beta = 0{,}05$. Если $t_{эксп} > t_{табл}$, то коэффициент корреляции значимо отличается от нуля, и линейная связь действительно имеет место.

Регрессионный анализ проводят с целью отыскания коэффициентов уравнения регрессии, определения значимости отдельных коэффициентов и уравнения в целом.

Пример 4

Построить уравнение регрессии для зависимости y от независимых переменных x_1 и x_2 по данным, представленным в табл. 3.6. Зайти в меню **Данные → Анализ данных → Регрессия**. В открывшемся окне необходимо указать диапазоны данных и область (ячейку) вывода; поставить также флажок **Вывод остатков** и **График остатков**.

На экране появятся результаты расчетов в виде графиков и табл. 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8

Представления на экране регрессионной статистики

Регрессионная статистика	
Множественный R	0.98803
R-квадрат	0.9370928
Нормированный R-квадрат	0.923113423
Стандартная ошибка	0.999762726
Наблюдения	12

Таблица 3.9

Вывод на экран результатов дисперсионного анализа

	df	SS	MS	F	Значимость F
Регрессия	2	134.004	67.002	67.0339	$3.9278 \cdot 10^{-6}$
Остаток	9	8.9957	0.9995		
Итого	11	143			

Поясним некоторые результаты, приведенные в распечатке.

Множественный R – коэффициент множественной корреляции;

R-квадрат – коэффициент детерминации;

df – степени свободы;

SS – сумма квадратов (регрессия, обусловленная регрессией, остаток – относительно линии регрессии);

MS – дисперсия (обусловленная регрессией и остаточная);

F – экспериментальный критерий Фишера, $F = \dfrac{MS_{\text{регр}}}{MS_{\text{ост}}}$.

Значимость F – указывает уровень значимости экспериментального значения F. **Если «значимость F» меньше 0,05 (заранее заданного уровня значимости), то уравнение регрессии значимо.**

Значения коэффициентов линейного уравнения регрессии (y-пересечение – свободный член в уравнении регрессии; x_1 и x_2 – коэффициенты при соответствующих независимых переменных) представлены в табл. 3.10.

В табл. 3.10 представлены следующие величины:

– стандартная ошибка – среднеквадратичная ошибка в определении величины соответствующего коэффициента;

– t-статистика – экспериментальное отношение величины коэффициента к стандартной ошибке (чем эта величина больше, тем лучше);

– P-значение указывает уровень значимости коэффициента; если P-значение меньше 0,05, то коэффициент значимо отличается от нуля. В противном случае его следует исключить.

Таблица 3.10

Вывод на экран коэффициентов уравнения регрессии

	Коэффициенты	Стандартная ошибка	t-статистика	P-значение
y-Пересечение	12.939	4.252	3.042975	0.0140
Переменная x_1	2.474	2.211	1.119006	0.2921
Переменная x_2	–8.502	1.333	–6.37949	0.0001

Остатки (табл. 3.11) показывают, насколько велико расхождение между наблюдаемым значением y и рассчитанным по уравнению регрессии. График остатков очень удобен для выявления характера разброса остатков относительно линии регрессии.

Таблица 3.11

Вывод остатка

Наблюдение	Предсказанное Y	Остатки	Наблюдение	Предсказанное Y	Остатки
1	1.0621	–0.0621	7	5.0789	1.9230
2	2.8291	–0.8291	8	7.6989	0.3012
3	3.3270	–0.3270	9	10.0889	–1.0888
4	4.5591	–0.5591	10	11.0304	–1.0303
5	5.3028	–0.3028	11	9.7082	1.2017
6	5.5300	0.4700	12	11.8988	0.3034

В соответствии с полученными результатами (см. табл. 3.10) уравнение регрессии имеет вид:

$$y = 12{,}939 + 2{,}474 - 8{,}502x_2.$$

Однако для переменной x_1 значение $P = 0{,}2921$, т. е. больше 0,05, поэтому влияние переменной x_1 незначимо. Переменную x_1 следует не включать в уравнение регрессии и повторить расчет с одной независимой переменной x_2. Повторите расчет и запишите уравнение регрессии в явном виде.

Индивидуальные задания

1. Построить модель в виде линейного уравнения регрессии первого порядка по данным из табл. 3.12. Найти коэффициенты, определить значимость уравнения и коэффициенты, ошибки в определении коэффициентов. Построить график остатков.

Таблица 3.12

Индивидуальные задания

Вариант									
1		2		3		4		5	
x	*y*	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*	*y*
1	–5	127,6	0,01	619	4,5	3,1	3,0	27	4
5	–4	124,0	0,48	1049	4,5	3,9	3,1	54	3
4	–3	110,8	0,71	1033	4,5	3,4	3,0	86	5
7	–2	103,9	0,95	495	4,0	4,0	3,6	136	8
10	–1	101,5	1,19	723	4,0	3,6	3,8	65	4
8	0	130,1	0,01	681	4,0	3,6	2,7	9	3
9	1	122,0	0,48	890	5,0	3,1	3,1	28	3
13	2	92,3	1,44	1522	5,0	3,6	2,7	75	4
14	3	113,1	0,71	987	5,5	2,9	2,7	53	3
13	4	83,7	1,96	1194	5,0	3,6	3,3	33	5
18	5	128,0	0,01	163	0,5	4,1	3,2	168	7
		91,4	1,44	182	0,5	2,6	2,1	47	3
		86,2	1,96	764	6,0	3,1	3,0	52	8
				1373	6,0	2,8	2,6		
				978	1,0				
				466	1,0				
				549	1,0				

2. Используя метод наименьших квадратов, оценить коэффициенты в модели: $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2$ (табл. 3.13). Составить таблицу дисперсионного анализа. Проверить, является ли регрессионная модель статистически значимой. Вычислить квадрат множественного коэффициента корреляции, значимость коэффициентов b_1 и b_2.

Таблица 3.13

Индивидуальные задания

Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3			Вариант 4		
Y	X_1	X_2	Y	X_1	X_2	Y	X_1	X_2	Y	X_1	X_2
6	1	8	476	111	68	66	38	47.5	35.0	130	190
8	4	2	457	92	46	43	41	21.3	81.7	174	176
1	9	–8	540	90	50	36	34	36.5	42.5	134	205
0	11	–10	551	107	59	23	35	18.0	98.3	191	210
5	3	6	575	98	50	22	31	29.5	52.7	165	230
3	8	–6	698	150	66	14	34	14.2	82.0	194	192
2	5	0	545	118	54	12	29	21.0	34.5	143	220
–4	10	–12	574	110	51	7,6	32	10.0	95.4	186	235
10	2	4	645	117	59				56.7	139	240
–3	7	–2	556	94	97				84.4	188	230
5	6	–4	634	130	57				94.3	175	200
			637	118	51				44.3	156	218
			390	91	44				83.3	190	220
			568	118	61				91.4	178	210
			560	109	66				43.5	132	208
									51.7	148	225

3. Для построения модели в виде множественного уравнения регрессии $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4$ найдите коэффициенты уравнения (табл. 3.14). Составьте таблицу дисперсионного анализа.

Проверьте, является ли вся регрессия статистически значимой. Вычислите квадрат множественного коэффициента корреляции. Вычислите дисперсию коэффициентов b_1 и b_2.

Таблица 3.14

Индивидуальные задания

Y	X_1	X_2	X_3	X_4
27	20	50	75	15
23	27	55	60	20
18	22	62	68	16
26	27	55	60	20
23	24	75	72	8
27	30	62	73	18
30	32	79	71	11
23	24	75	72	8
22	22	62	68	16
24	27	55	60	20
16	40	90	78	32
28	32	79	71	11
31	50	84	72	12
22	40	90	78	32
24	20	50	75	15
31	50	84	72	12
29	30	62	73	18
22	27	55	60	20

3.6. Планирование эксперимента и обработка данных

Для выбора оптимальных условий проведения электрохимического процесса используют метод моделирования, называемый планированным экспериментом. Для этого проводят эксперимент в соответствии с заранее составленной матрицей планированного эксперимента, а анализировать полученные результаты экспериментов удобно с помощью ППП Excel.

Постановка задачи

Проанализировать данные, полученные в ходе планированного эксперимента. Составить уравнение регрессии в натуральном масштабе. Определить уровни значимости коэффициентов, а также их доверительные интервалы. Выполнить оптимизацию процесса при помощи инструмента **Поиск решения**.

Планирование эксперимента предполагает одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, позволяет установить степень взаимодействия параметров и значительно сократить общее число опытов.

Математической моделью служит функция отклика, связывающая параметр оптимизации, характеризующий результаты эксперимента (y), с переменными параметрами, которые варьируют при проведении опытов ($x_1, x_2 \dots x_k$):

$$y = \varphi(x_1, x_2 \dots x_k).$$

Уравнение регрессии, полученное на основании опыта, записывается следующим образом:

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^{k} b_j x_j + \sum_{uj=1}^{k} b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^{k} b_{jj} x_j^2 + \dots$$

Коэффициент b_0 называют свободным членом уравнения регрессии; коэффициенты b_j – линейными эффектами; коэффициенты b_{jj} – квадратичными эффектами; коэффициенты b_{uj} – эффектами парного взаимодействия.

В частном случае для двух независимых переменных уравнение регрессии примет следующий вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2.$$

При планировании по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ) реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях. Необходимое количество опытов N при ПФЭ определяется по формуле

$$N = n^k,$$

где n – количество уровней;

k – число факторов (переменных).

Если эксперименты проводятся на двух уровнях (верхнем и нижнем) и при изменении k переменных (факторов), то для реализации всех возможных комбинаций факторов потребуется проведение 2^k опытов. Эксперимент, состоящий из такого количества опытов, называется полным факторным экспериментом.

Уровни факторов представляют собой границы исследуемой области по данному параметру:

$$x_j^0 = \frac{x_j^{\max} + x_j^{\min}}{2},$$

$$\Delta x_j = \frac{x_j^{\max} - x_j^{\min}}{2}.$$

Точка с координатами (x_j^0) называется центром плана, или основным уровнем; Δx_j – единицей варьирования, или интервалом варьирования по оси x_j. От системы координат x_1, x_2 ... x_k перейдем к безразмерной системе координат X_1, X_2 ... X_k путем следующего линейного преобразования координат:

$$X_j = \frac{x_j - x_j^0}{\Delta x_j}.$$

В безразмерной системе координат верхний уровень равен +1, нижний уровень –1, координаты центра плана равны нулю и совпадают с началом координат. Если $k = 2$, число возможных комбинаций N из двух факторов на двух уровнях равно $N = 2^k = 2^2 = 4$. План проведения экспериментов (матрица планирования) записывается в виде таблицы (табл. 3.15).

Таблица 3.15

Матрица планирования эксперимента 2^2

№ п/п	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	Y_i
1	+1	+1	+1	+1	y_1
2	+1	+1	–1	–11	y_2
3	+1	–1	+1	–1	y_3
4	+1	–1	–1	+1	y_4

Коэффициенты уравнения регрессии определяются по методу наименьших квадратов следующим образом:

$$b_j = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_{ji} y_i \ .$$

Эффекты взаимодействия определяются аналогично линейным эффектам:

$$b_{uj} = \frac{1}{N}\left[\sum_{i=1}^{N}\left(x_{ji} y_i\right) y_i\right].$$

Значимость коэффициентов уравнения регрессии можно проверить для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента. Исключение из уравнения регрессии незначимого коэффициента не скажется на значениях остальных коэффициентов. Считают, что все коэффициенты уравнения регрессии определяются с одинаковой точностью:

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}} \ .$$

Если полагать, что все опыты выполнены с одинаковой ошибкой, то дисперсию воспроизводимости $S^2_{\text{воспр}}$ можно определить по результатам параллельных опытов u ($u = 1 \ldots n$) в центре плана:

$$S^2_{\text{воспр}} = \frac{\sum_{u=1}^{n}\left(y_u^0 - \overline{y^0}\right)^2}{n-1},$$

где

$$\overline{y^0} = \frac{\sum_{u=1}^{n} y_u^0}{n}.$$

Оценка значимости коэффициентов производится по критерию Стьюдента:

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_{bi}} \le t_{\text{кр}}. \qquad (3.28)$$

Величина $t_{\text{кр}}$ находится при помощи функции **СТЬЮДЕНТ.-ОБР.2х()**. Коэффициенты, для которых не выполняется зависимость (3.28), исключают из уравнения регрессии.

На практике чаще пользуются другим неравенством:

$$|b_i| \le \delta,$$

где

$$\delta = t_{\text{кр}} \cdot S_{bi}.$$

Проверка адекватности уравнения по опытным данным осуществляется с помощью критерия Фишера:

$$F = \frac{S^2_{\text{ост}}}{S^2_{\text{воспр}}}, \qquad (3.29)$$

$$S^2_{\text{ост}} = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \hat{y}_i\right)}{N-l},$$

где $S^2_{\text{ост}}$ – остаточная дисперсия;

$\hat{y}_i$ – значение y_i, рассчитанное по уравнению регрессии с учетом только значимых коэффициентов b_i;

l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии.

Если отношение (3.29) меньше табличного $F_{p-1}(f_1, f_2)$, то полученное уравнение адекватно.

Переход от полученных в результате расчета нормированных коэффициентов к коэффициентам в натуральном масштабе осуществляется при помощи следующих выражений:

$$y = \beta_0 + \beta_1\left(\frac{x_1 - x_1^0}{\Delta x_1}\right) + \ldots + \beta_j\left(\frac{x_j - x_j^0}{\Delta x_j}\right) + \ldots + \beta_N\left(\frac{x_N - x_N^0}{\Delta x_N}\right),$$

$$b_0 = \beta_0 - \sum_{j=1}^{N}\left(\beta_j \frac{x_j^0}{\Delta x_j}\right),$$

$$b_j = \frac{\beta_j}{\Delta x_j}.$$

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Введение в математическое моделирование : учеб. пособие / под ред. П. В. Трусова. М. : Логос, 2005.

2. *Зарубин В. В.* Математическое моделирование в технике : учеб. пособие для вузов / под ред. В. С. Зарубина, А. П. Крищенко. М. : Изд-во МГТУ им. Баумана, 2001.

3. Коррозия и защита металлов : учеб.-метод. пособие / О. В . Ярославцева [и др.] ; [науч. ред. А. Б. Даринцева] ; Урал. федер. ун-т, М-во образования и науки Рос. Федерации. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015.

4. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд. М. ; Л. : Химия, 1964. Т. 3

5. Технологические расчеты оборудования электрохимических производств / В. М. Рудой, Т. Н. Останина, И. Б. Мурашова, Ю. П. Зайков. Екатеринбург : ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2006. Ч. 1.

Учебное издание

Рудой Валентин Михайлович
Трофимов Алексей Алексеевич
Никитин Вячеслав Сергеевич
Останина Татьяна Николаевна
Даринцева Анна Борисовна

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *В. И. Попова*
Корректор *В. И. Попова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 16.05.18. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 4,4. Усл. печ. л. 5,81. Тираж 50 экз. Заказ 92.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
http://print.urfu.ru

Для заметок

Для заметок

ЛИДЕР УНИВЕРСИТЕТСКОГО КНИГОИЗДАНИЯ

УНИВЕРСИТЕТСКАЯ КНИГА

2015

9785799623210